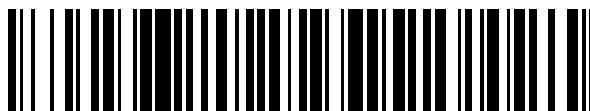


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 510**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/10** (2006.01)  
**B01J 29/70** (2006.01)  
**B01J 37/00** (2006.01)  
**C07F 7/22** (2006.01)  
**C01B 39/48** (2006.01)  
**B01J 29/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/EP2013/073020**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068135**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13786253 (8)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2914547**

54 Título: **Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW**

30 Prioridad:

**05.11.2012 EP 12191270**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.07.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;  
MÜLLER, ULRICH;  
TELES, JOAQUIM, HENRIQUE;  
VAUTRAVERS, NICOLAS;  
HINRICHSEN, BERND;  
COX, GERHARD y  
JACUBINAS, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 621 510 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW

La presente invención se refiere a un material zeolítico novedoso que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW y a un procedimiento preferido para su preparación. Adicionalmente, la presente invención se refiere a usos preferidos de este nuevo material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW.

Las zeolitas son ampliamente utilizadas en la industria química, por ejemplo como catalizadores heterogéneos para diversos procedimientos químicos y petroquímicos. Por lo tanto, el suministro de materiales zeolíticos con nuevas topologías de marco desempeña un papel crucial en el desarrollo de catalizadores, componentes de catalizador, y materiales de soporte del catalizador. Para ciertas aplicaciones, es ventajoso que los materiales zeolíticos, adicionalmente de Si y/o Al, puedan contener al menos un heteroátomo adicional.

En Nature 412 (2001), páginas 423-425, y en Journal of Catalysis 234 (2005), páginas 96-100, se describe una zeolita Beta que contiene estaño para el uso en la reacción de Baeyer-Villiger. Sin embargo, los materiales de la zeolita Beta que contienen estaño son relativamente difíciles de preparar, lo que hace que este procedimiento de la técnica anterior este en desventaja ya que la síntesis del catalizador, que se divulga en el documento US 5,968,473 y el documento US 6,306,364, es técnicamente difícil de ampliar debido al bajo rendimiento, tiempos elevados de síntesis de más de 15 días, el uso de los compuestos precursores Sn y HF clorados.

Los documentos WO 03/074422 A1 y US 7,326,401 B2 describen un procedimiento para sintetizar un material de zeolita que tiene una estructura de MWW. Se menciona una MWW que contiene estaño en la descripción, que tiene una carga de estaño muy alta de aproximadamente 4,7% en peso. Esta MWW que contiene estaño se prepara a partir de un precursor de zeolita que contiene boro (B-MWW) que se desborona por medio de un tratamiento ácido antes de introducir el Sn.

Adicionalmente, en Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013), páginas 210-218, se describe el uso de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de MWW en la reacción de Baeyer-Villiger de 2-adamantanona. De acuerdo con este documento, los materiales zeolíticos se obtienen a partir de un material precursor que contiene boro que no se somete a desboronación que da lugar a un material que tiene un contenido de boro relativamente alto.

En forma sorprendente, por medio de la introducción de una cantidad específica de estaño en una zeolita MWW desboronada en forma específica, se encontró que da lugar a un material zeolítico novedoso que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW. Adicionalmente, se encontró que este nuevo material exhibe características ventajosas, en particular si se utiliza como un material catalíticamente activo, más en forma específica como un material catalíticamente activo en reacciones de tipo de oxidación Baeyer-Villiger.

En particular, se encontró que una combinación de una desboronación de un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de marco de MWW con un sistema de solvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8 y la incorporación de una cantidad específica de estaño en dicho material desboronado a través de un tratamiento hidrotérmico, seguido por un tratamiento ácido específico, da lugar a este material zeolítico novedoso que tiene una estructura de marco de tipo MWW que, en comparación con los materiales de la técnica anterior, tiene una mayor distancia entre capas caracterizada por el parámetro  $c$  como se determina a través de XRD.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) que comprende:

(i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de marco de MWW que comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (B-MWW);

(ii) desboronar la B-MWW por medio del tratamiento de la B-MWW proporcionada en la etapa (i) con un sistema de solvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(iii) incorporar Sn en la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii) por medio de un procedimiento que comprende:

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii), un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metil-pirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, y una fuente de estaño, en el que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculado como  $\text{SnO}_2$ , con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, a lo sumo es de 0,015:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de la mezcla de síntesis obtenida a partir de la etapa (iii.1) para obtener de ese modo un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;

5 (iii.3) separar material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii.2) de su licor madre;

(iv) tratar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 para obtener de este modo la Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y, en opcionalmente separar Sn-MWW de la solución acuosa.

10 Adicionalmente, la presente invención se refiere a un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW), que tiene un contenido de estaño de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , preferiblemente un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , un pico a un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ , y un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ .

Etapa (i)

Por lo general, no hay restricciones específicas de como la B-MWW se presenta en la etapa (i). Por ejemplo, puede ser concebible adquirir un material zeolítico que contiene boro adecuado, disponible comercialmente que tiene una estructura de marco de MWW. Adicionalmente, por ejemplo, se puede emplear cualquier procedimiento concebible para sintetizar tal zeolita para proporcionar el material zeolítico. Preferiblemente, el material zeolítico se proporciona en la etapa (i) por medio de un procedimiento que incluye la síntesis hidrotérmica del material zeolítico a partir de fuentes adecuadas de  $B_2O_3$  y  $SiO_2$  en la presencia de un compuesto de plantilla adecuado, también denominado como agente director de estructura.

Preferiblemente, se proporciona B-MWW en (i) por medio de un procedimiento que comprende:

25 (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de  $N,N,N,N',N',N'$ -hexametil-1,5- pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, para obtener el precursor B-MWW en su licor madre;

30 (b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, que preferiblemente comprende el secado del precursor de B-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 140°C,

en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (a),

35 la relación molar de B, calculado como  $B_2O_3$  y contenida en la fuente de boro, con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1, más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferiblemente de 0,47:1 a 0,52:1;

40 la relación molar del compuesto de plantilla de MWW, con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,8:1 a 1,7:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,3:1; y

la relación molar de  $H_2O$  con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferiblemente de 13:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.

45 En cuanto a lo que se refiere a la fuente de silicio utilizada en la etapa (a), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de silicio es una sílice de pirolisis o una sílice coloidal tal como sílice coloidal estabilizada con amoníaco, en especial se prefiere a la sílice coloidal estabilizada con amoníaco.

En cuanto a lo que se refiere a la fuente de boro utilizada en la etapa (a), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la fuente de boro es ácido bórico, un borato, en particular, un borato soluble en agua, un haluro de boro, óxido de boro ( $B_2O_3$ ), en especial se prefiere ácido bórico.

50 En cuanto a lo que se refiere a las cantidades de la fuente de silicio y la fuente de boro en la etapa (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, la relación molar de B, calculado como  $B_2O_3$  y contenida en la fuente de boro, con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, es al menos 0,4:1, más preferiblemente de en el intervalo de 0,4:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,4:1 a 0,8:1, más preferiblemente de 0,4:1 a 0,6:1, más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferiblemente de 0,47:1 a 0,52:1.

En cuanto a lo que se refiere al compuesto de plantilla de MWW en la etapa (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, el compuesto de plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metil-pirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de plantilla de MWW es piperidina.

En cuanto a lo que se refiere a las cantidades de fuente de silicio y el compuesto de plantilla de MWW en la etapa (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, en la etapa (a), la relación molar del compuesto de plantilla de MWW, con respecto a Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenida en la fuente de Si, está en el intervalo de 0,8:1 a 1,7:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,3:1.

En cuanto a lo que se refiere a las cantidades de fuente de silicio y agua en la etapa (a), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga el precursor de B-MWW. Preferiblemente, en la etapa (a), la relación molar de H<sub>2</sub>O con respecto a Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenida en la fuente de Si, está en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferiblemente de 13:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.

De acuerdo con la etapa (a), la mezcla de síntesis acuosa preferiblemente se somete a una síntesis hidrotérmica bajo presión autógena, en el que el precursor de B-MWW se cristaliza durante la síntesis hidrotérmica. Para los fines de cristalización, es concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado, tal como un material zeolítico que tiene la estructura de marco de MWW. Preferiblemente, el tiempo de cristalización está en el intervalo de 3 a 8 días, más preferiblemente de 4 a 6 días. Durante la síntesis hidrotérmica, la mezcla de cristalización se puede agitar. Las tasas de agitación se pueden elegir en forma adecuada dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, la cantidad de los materiales de partida empleados, la temperatura deseada, y similares. Por ejemplo, la velocidad de agitación está en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto), tales como 70 a 250 r.p.m. o de 90 a 120 r.p.m.

La temperatura aplicada durante la síntesis hidrotérmica preferiblemente está en el intervalo de 160 a 200°C, más preferiblemente de 160°C a 190°C, más preferiblemente de 160 a 18 °C.

Después de la síntesis hidrotérmica, el precursor de B-MWW obtenido preferiblemente se separa en forma adecuada de su licor madre de acuerdo con la etapa (b). Son posibles todos los métodos posibles para separar un precursor de B-MWW de su licor madre. Estos métodos incluyen, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, diafiltración y métodos de centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y procedimientos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos.

Preferiblemente, el precursor de B-MWW se separa de su licor madre por medio de filtración, y el material obtenido de este modo, por ejemplo en forma de una torta de filtro, preferiblemente se somete a un lavado con al menos un agente de lavado adecuado, preferiblemente un lavado con agua, a una temperatura de hasta 50°C, preferiblemente de 15 a 50°C, más preferiblemente de 15 a 35°C, más preferiblemente de 20 a 30°C. Posteriormente, la torta de filtro se suspende preferiblemente en un líquido adecuado, preferiblemente agua, para permitir el secado por pulverización preferido o ultrafiltración. El contenido de sólidos de dicha suspensión puede ser elegido en forma adecuada para cumplir los requisitos del secado por pulverización preferido o ultrafiltración. También es concebible separar el precursor de B-MWW en forma directa de su licor madre por medio de secado por pulverización o granulación por pulverización, preferiblemente secado por pulverización. En este caso, es posible aumentar en forma adecuada el contenido del precursor de B-MWW del licor madre antes de la separación por medio de la concentración de la suspensión. La concentración se puede conseguir, por ejemplo, por medio de una evaporación adecuada. Si el secado se lleva a cabo por medio de secado por pulverización, la temperatura de entrada del gas de secado preferiblemente está en el intervalo de 200 a 250°C, más preferiblemente de 220 a 250°C, y la temperatura de salida del gas de secado preferiblemente está en el intervalo de 100 a 175°C, más preferiblemente de 120 a 150°C.

Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 800 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 500 microSiemens/cm.

Después de la separación del precursor de B-MWW de la suspensión, preferiblemente por medio de filtración, y, preferiblemente, después del lavado, el precursor de B-MWW lavado se somete opcionalmente a pre-secado, por ejemplo por medio del sometimiento a una corriente de gas adecuado, tal como aire, aire limpio, o nitrógeno técnico, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 hs, más preferiblemente de 5 a 8 hs. Posteriormente, la torta de filtro pre-secada opcionalmente preferiblemente se seca, ya sea por medio del secado por pulverización preferido de acuerdo con lo descrito con anterioridad o por medio de secado convencional. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo en un ambiente adecuado, tal como nitrógeno técnico, aire, o aire limpio. El secado convencional se puede lograr, por ejemplo, en un horno de secado adecuado, preferiblemente llevado a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 hs, más preferiblemente de 2 a 6 hs.

Después del secado preferido, el precursor de B-MWW se somete a calcinación para obtener el material zeolítico de B-MWW. Durante la calcinación, el compuesto de plantilla de MWW preferiblemente se elimina al menos parcialmente, más esencialmente por completo preferiblemente de la estructura de marco. Las temperaturas de calcinación preferidas están en el intervalo de 400 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 675°C, más preferiblemente de 550 a 650°C. Las atmosferas preferidas en las que se lleva a cabo la calcinación incluyen nitrógeno técnico, aire, o aire limpio. Los tiempos de calcinación preferidos están en el intervalo de 0,5 a 12 hs, más preferiblemente de 1 a 10 hs, más preferiblemente de 2 a 6 hs.

Por lo general, la estructura de marco del material zeolítico proporcionado en la etapa (i) comprende B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Preferiblemente, las fuentes adecuadas de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> como se describió anteriormente se emplean en una cantidad y sometidos a condiciones de síntesis hidrotérmica de manera tal que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso, más preferiblemente de al menos 99,5% en peso tal como al menos 99,6% en peso, al menos 99,7% en peso, al menos 99,8% en peso, o al menos 99,9 de la estructura de marco de la B-MWW proporcionada en la etapa (i) consiste en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. En particular, la B-MWW proporcionada en la etapa (i) está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a una B-MWW que puede contener aluminio solo en trazas como impureza.

Por lo general, la relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de la estructura de marco de la B-MWW proporcionada en la etapa (i) no está restringida en forma específica. Preferiblemente, la relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de la B-MWW es al menos 0,03:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,09:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,07:1. Por lo tanto, las relaciones molares concebibles preferidas de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> están en el intervalo de 0,03:1 a 0,06:1 o de 0,03:1 a 0,05:1 o de 0,03:1 a 0,04:1 o de 0,04:1 a 0,07:1 o de 0,04:1 a 0,06:1 o de 0,04:1 a 0,05:1 o de 0,05:1 a 0,07:1 o de 0,05:1 a 0,06:1 o de 0,06:1 a 0,07:1.

#### Etapa (ii)

De acuerdo con la presente invención, la B-MWW, en especial preferiblemente la B-MWW separada, secada, preferiblemente secada por pulverización, y calcinada proporcionada en la etapa (i), se somete preferiblemente a desboronación en la etapa (ii) por medio de un tratamiento con un sistema de solvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

Por lo general, no existen restricciones específicas con relación a la naturaleza química del sistema de solvente líquido utilizado en la etapa (ii). Preferiblemente, el sistema de solvente líquido utilizado en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos, y mezclas de dos o más de los mismos. En cuanto a los alcoholes monohídricos y alcoholes polihídricos, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, estos alcoholes contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los alcoholes polihídricos comprenden preferiblemente de 2 a 5 grupos hidroxilo, más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo. Los alcoholes monohídricos preferidos en especial son metanol, etanol, propanol y como 1-propanol y 2-propanol. Alcoholes polihídricos preferidos en especial son etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, y propano-1,2,3-triol. Si se emplean mezclas de dos o más de los compuestos descritos anteriormente, se prefiere que estas mezclas comprendan agua y al menos un alcohol monohídrico y/o al menos un alcohol polihídrico. Más preferiblemente, el sistema de solvente líquido utilizado en la etapa (ii) consiste en agua.

Adicionalmente, en especial se prefiere que el sistema de solvente líquido no contenga un ácido inorgánico o un ácido orgánico, o una sal del mismo, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, y ácido tartárico. Por lo tanto, la presente invención se refiere también al procedimiento anterior, en el que el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, y en el que el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, y ácido tartárico. Incluso Más preferiblemente, en la etapa (ii), el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en el que el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.

En lo que se refiere a la cantidad de B-MWW que se emplea en la etapa (ii) con respecto a la cantidad del sistema de solvente líquido, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación de peso del sistema de solvente líquido con relación a B-MWW está en el intervalo de 40:1 a 5:1, más preferiblemente de 30:1 a 7:1, más preferiblemente de 20:1 a 10:1.

Las condiciones de tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) no están restringidas en forma específica, siempre que el sistema solvente descrito anteriormente este en su estado líquido. En particular, con relación a las temperaturas preferidas descritas a continuación, el experto elegirá la presión respectiva bajo la cual el tratamiento se lleva a cabo

con el fin de mantener el sistema de solvente en su estado líquido. Preferiblemente, en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C, más preferiblemente de 90 a 115°C, más preferiblemente de 95 a 105°C.

5 En cuanto a la duración del tratamiento de acuerdo con la etapa (ii), no existen restricciones específicas. El tiempo mencionado anteriormente se entiende como el tiempo durante el cual el sistema de solvente líquido se mantiene bajo la temperatura de tratamiento descrita anteriormente. Preferiblemente, en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 6 a 20 hs, más preferiblemente de 7 a 17 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.

10 Al igual que con el tipo de recipiente en el que el tratamiento se lleva a cabo en la etapa (ii), no existen restricciones particulares. Preferiblemente, el recipiente se selecciona en forma adecuada para permitir tratar el material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, en el cual las temperaturas del sistema solvente están en su estado líquido. Por lo tanto, en lo que se refiere a las temperaturas más altas, en la etapa (ii), el tratamiento se lleva de cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

15 Adicionalmente, de acuerdo con una realización preferida alternativa de la presente invención, en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, que se utiliza para el tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) preferiblemente está equipado con un condensador de reflujo.

20 Durante el tratamiento en la etapa (ii), la temperatura del sistema de solvente líquido se mantiene esencialmente constante o se cambia, el tratamiento con el sistema de solvente líquido de este modo se lleva a cabo a dos o más diferentes temperaturas. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene esencialmente constante dentro de los intervalos definidos anteriormente.

25 Durante el tratamiento de acuerdo con la etapa (ii), se prefiere agitar adicionalmente en forma adecuada el sistema de solvente líquido. Durante la etapa (ii), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o cambia, el tratamiento con el sistema de solvente líquido de acuerdo con la etapa (ii) de este modo se lleva a cabo a dos o más diferentes velocidades de agitación. Más preferiblemente, la B-MWW se suspende en el sistema de solvente líquido a una primera velocidad de agitación, y durante el tratamiento a las temperaturas descritas anteriormente, se cambia la velocidad de agitación, preferiblemente aumenta. Las tasas de agitación se pueden elegir en forma adecuada dependiendo, por ejemplo, en el volumen del sistema de solvente líquido, la cantidad de la B-MWW empleada, la temperatura deseada, y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación en las que el tratamiento de la B-MWW a las temperaturas descritas anteriormente se lleva a cabo esta en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto), más preferiblemente de 150 a 270 r.p.m., más preferiblemente de 240 a 260 r.p.m.

30 De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, el tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) se puede llevar a cabo en dos o más etapas en el que entre al menos dos etapas, el material zeolítico obtenido a partir de un determinado tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) se somete al secado, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 150°C, y el material secado de este modo se somete a un tratamiento adicional de acuerdo con la etapa (ii). En cuanto a las etapas individuales de tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) y las condiciones aplicadas, se hace referencia completa a las condiciones de acuerdo con lo descrito anteriormente. En cuanto al tiempo de tratamiento, se entiende la suma de los tiempos de tratamiento de las etapas individuales como el tiempo de tratamiento descrito anteriormente. Para cada una de al menos las 2 etapas de tratamiento individuales, se pueden aplicar las mismas o diferentes condiciones de tratamiento. Por lo tanto, la presente invención se relaciona con el procedimiento definido con anterioridad y material zeolítico obtenido a partir de los mismos, en el que el tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) se lleva a cabo en al menos 2 etapas separadas, en el que entre al menos 2 etapas de tratamiento, el material zeolítico se seca, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 150°C. Las atmosferas de secado adecuadas incluyen nitrógeno técnico, aire, o aire limpio.

35 Después del tratamiento de acuerdo con la etapa (ii), la B-MWW desboronada obtenida se separa en forma adecuada de la suspensión. Son concebibles todos los métodos de separación de la B-MWW desboronada de la suspensión respectiva. Estos métodos incluyen filtración, ultrafiltración, diafiltración y métodos de centrifugación o, para los procedimientos de ejemplo, secado por pulverización y procedimientos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la B-MWW desboronada se separa preferiblemente de la suspensión por medio de filtración. Preferiblemente, se obtiene una torta de filtro que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua. Si se aplica el lavado, se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de a lo sumo 1.000 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 750 microSiemens/cm, más preferiblemente de a lo sumo 500 microSiemens/cm.

55 Por lo general, el procedimiento de la presente invención puede comprender adicionalmente opcionalmente etapa para la elaboración y/o transformación adicional física y/o química de la B-MWW desboronada obtenida en la etapa (ii). El material zeolítico obtenido puede por ejemplo ser sometido a cualquier secuencia de procedimientos de aislamiento y/o de lavado, en el que el material zeolítico se somete preferiblemente a al menos un aislamiento y al menos un procedimiento de lavado.

Después de la separación de la B-MWW desboronada de la suspensión, preferiblemente lograda por medio de filtración, y después de lavado, la torta de filtro lavada que contiene la B-MWW desboronada opcionalmente se somete a secado, por ejemplo por medio del sometimiento de la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, tal como aire, aire limpio, o nitrógeno, preferiblemente una corriente de nitrógeno. De este modo, de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, la etapa (ii) comprende el secado de la B-MWW desboronada, el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 140°C. En cuanto a la duración de secado, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 hs, más preferiblemente de 14 a 18 hs. Si el secado por pulverización se lleva a cabo, es concebible someter el sistema de solvente líquido que contiene el material zeolítico, opcionalmente después de la concentración, en forma directa a un secado por pulverización. Adicionalmente, es concebible someter el material zeolítico separado y lavado a secado por pulverización, opcionalmente después de la suspensión repetida adecuada del material zeolítico lavado y opcionalmente pre-secado. Opcionalmente, la etapa (ii) comprende la calcinación de la B-MWW desboronada separada y preferiblemente secada, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 600 a 700°C. Las atmosferas preferidas en las que la calcinación se lleva a cabo incluyen nitrógeno técnico, aire, o aire limpio. Los tiempos de calcinación preferidos están en el intervalo de 0,5 a 12 hs, más preferiblemente de 1 a 10 hs, más preferiblemente de 2 a 6 hs.

El tratamiento de acuerdo con la etapa (ii) con el sistema de solvente líquido reduce la relación molar de  $B_2O_3:SiO_2$  del marco de material zeolítico. Preferiblemente, se obtiene una B-MWW desboronada a partir de la etapa (ii) que tiene una relación molar de  $B_2O_3:SiO_2$  de a lo sumo 0,01:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,009:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,008:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,007:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,006:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,004:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el material zeolítico obtenido a partir de la etapa (ii) está en forma de un polvo, preferiblemente en forma de un polvo de pulverización en el que el polvo de pulverización puede dar como resultado o bien de secado por pulverización en la etapa (i) y/o de secado por pulverización en la etapa (ii), de acuerdo con lo descrito anteriormente. Preferiblemente, el secado por pulverización se lleva a cabo en la etapa (i), y no se lleva a cabo secado por pulverización en la etapa (ii).

#### Etapa (iii)

De acuerdo con la presente invención, la B-MWW desboronada preferiblemente separada y secada, y, opcionalmente, calcinada, obtenida a partir de la etapa (ii) se somete adicionalmente a la etapa (iii) en el que se introduce el estaño en el material para obtener un material zeolítico que contiene estaño. En particular, en la etapa (iii), el estaño se introduce en la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii) por medio de un procedimiento que comprende:

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii), un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, y una fuente de estaño, en el que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculado como  $SnO_2$ , con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$ , y contenida en la B-MWW desboronada, a lo sumo es de 0,015:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de la mezcla de síntesis obtenida a partir de la etapa (iii.1) para obtener de ese modo un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;

(iii.3) la separación del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii.2) de su licor madre.

En cuanto a lo que se refiere al compuesto de plantilla de MWW en la etapa (iii.3), no existen restricciones específicas siempre que se obtenga B-MWW que contenga estaño. Preferiblemente, el compuesto de plantilla de MWW se selecciona del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metil-pirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de plantilla de MWW es piperidina.

En cuanto a lo que se refiere a la fuente de estaño utilizada en la etapa (iii.1), no existen restricciones específicas siempre que se introduzca Sn en el B-MWW desboronado. Preferiblemente, la fuente de estaño se selecciona del grupo que consiste en sales de Sn(IV), sales de Sn(II) y una mezcla de dos o más de las mismas, más preferiblemente del grupo que consiste en  $SnCl_4$ , Sn(IV)-acetato, Sn(IV)-tert-butóxido,  $SnBr_4$ ,  $SnF_4$ , dicloruro de Sn(IV)-bisacetilacetato; dibromuro de Sn(IV)-bisacetilacetato, Sn(II)-acetato, Sn(II)- acetilacetato, Sn(II)-citrato,

$\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnI}_2$ ,  $\text{SnSO}_4$ , y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, la fuente de estaño es  $\text{Sn(IV)}$ -terc-butóxido o  $\text{Sn(II)}$ -acetato.

5 Preferiblemente, la relación molar de Sn, calculado como  $\text{SnO}_2$ , con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1) está en el intervalo de 0,001:1 a 0,015:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,010:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,0075:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1. Los intervalos concebibles preferidos son de 0,002:1 a 0,005:1, o de 0,003:1 a 0,005:1, o de 0,004: 1 a 0,005:1, o de 0,001:1 a 0,004:1, o de 0,002:1 a 0,004: 1, o de 0,003:1 a 0,004:1, o de 0,001:1 a 0,003:1, o de 0,002:1 a 0,003:1, o de 0,001:1 a 0,002:1.

10 En cuanto a la relación molar del compuesto de plantilla de MWW con respecto a Si contenida en la B-MWW desboronada en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación molar del compuesto de plantilla de MWW con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1, más preferiblemente de 1,2:1 a 1,8:1, más preferiblemente de 1,4:1 a 1,6:1.

15 En cuanto a la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a Si contenida en la B-MWW desboronada en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la B-MWW desboronada está en el intervalo de 10:1 a 20:1, preferiblemente de 12:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.

20 La mezcla de síntesis obtenida en la etapa (iii.1) se somete a la síntesis hidrotérmica de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW. Puede ser concebible utilizar al menos un material de siembra adecuado en la etapa (iii.2) para obtener el material zeolítico que contiene estaño contenido en su licor madre. Por ejemplo, un material de siembra concebible es un material zeolítico que tiene una estructura de marco de MWW. Preferiblemente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250°C, más preferiblemente de 120 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.

25 Adicionalmente, la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2) preferiblemente se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 20 a 200 hs, más preferiblemente de 60 a 160 hs, más preferiblemente de 110 a 125 hs. Los intervalos preferidos son, por ejemplo, 20 a 200 hs o 30 a 160 hs o 40 a 125 hs.

30 Durante la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2), se prefiere agitar en forma adecuada la mezcla de síntesis en el que la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o cambia. La velocidad de agitación se puede elegir en forma adecuada dependiendo, por ejemplo, del volumen de la mezcla de síntesis acuosa, la cantidad del material zeolítico empleado, la temperatura deseada, y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación a las que se lleva a cabo el tratamiento del material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente preferiblemente está en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto), más preferiblemente de 70 a 150 r.p.m., más preferiblemente de 90 a 120 r.p.m.

35 Después de la síntesis hidrotérmica, el material zeolítico que contiene estaño obtenido tiene una estructura de marco de tipo MWW se separa en forma adecuada del licor madre en la etapa (iii.3). Todos los zeolíticos que contiene estaño de tipo MWW en su licor madre son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, diafiltración y métodos de centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y procedimientos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos

40 métodos. De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW preferiblemente se separa de su licor madre por medio de filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente con agua.

45 Antes de la separación del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de su licor madre, es posible aumentar el material zeolítico que contiene estaño que tiene un contenido de estructura de marco de tipo MWW del licor madre por medio de la concentración de la suspensión. Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga una conductividad de menos de 1,000 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 750 microSiemens/cm, más preferiblemente de menos de 500 microSiemens/cm.

50 Después de la separación del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de su licor madre, lograda preferiblemente por medio de filtración, y después del lavado, la torta de filtro lavada que contiene el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW opcionalmente se somete a pre-secado, por ejemplo por medio del sometimiento de la torta de filtro a una corriente de gas adecuada, preferiblemente una corriente de nitrógeno, durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 4 a 10 hs, más preferiblemente de 5 a 8 hs.

55 Preferiblemente, la etapa (iii.3) comprende el secado del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 140°C. En cuanto a la duración del secado del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW, no existen restricciones específicas.



Preferiblemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 hs, más preferiblemente de 6 a 24 hs, más preferiblemente de 14 a 18 hs.

Si bien por lo general es posible someter el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW a una calcinación, se prefiere en especial de acuerdo con la presente invención no someter el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida en la etapa (iii.3) antes de la etapa (iv). En este contexto, el término "calcinación" se refiere a un calentamiento del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW a una temperatura de por encima de 450°C. De este modo, de acuerdo con una realización particular de la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida en la etapa (iii.3) no se somete a calcinación antes de la etapa (iv).

Etapa (iv)

De acuerdo con la presente invención, el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii) se somete a una etapa (iv) en la que el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW se trata con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 para obtener de este modo la Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de menos de 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y, opcionalmente, separar la Sn-MWW de la solución acuosa.

Preferiblemente, en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii) se trata con una solución acuosa que comprende un ácido orgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, el ácido inorgánico más preferiblemente es ácido nítrico. Preferiblemente, en la etapa (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, más preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2. Los valores de pH se deben entender como determinados con un electrodo de vidrio sensible al pH.

En cuanto a la temperatura del tratamiento con la solución acuosa de acuerdo con la etapa (iv), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175°C, más preferiblemente de 70 a 125°C, más preferiblemente de 95 a 105°C. Preferiblemente, en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW se trata con la solución acuosa durante un periodo en el intervalo de 1 a 40 hs, más preferiblemente de 12 a 24 hs, más preferiblemente de 18 a 22 hs.

En cuanto a lo que concierne la relación de peso del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW con relación a la solución acuosa, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, en la etapa (iv), la relación de peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW está en el intervalo de 10:1 a 50:1, más preferiblemente de 20:1 a 40:1, más preferiblemente de 25:1 a 35:1.

En cuanto al tipo de recipiente en el que se lleva a cabo el calentamiento en la etapa (iv), no existen restricciones particulares. Preferiblemente, el recipiente se selecciona en forma adecuada para permitir tratar el material zeolítico a las temperaturas descritas anteriormente, en dichas temperaturas el sistema solvente está en su estado líquido. Por lo tanto, en lo que concierne a temperaturas más altas, en la etapa (iv), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.

Adicionalmente, de acuerdo con una realización preferida alternativa de la presente invención, en la etapa (iv), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo. Por lo tanto, el recipiente preferido, que representa un sistema abierto, utilizado para el tratamiento de acuerdo con la etapa (iv) preferiblemente está equipado con un condensador de reflujo.

Durante el tratamiento de acuerdo con la etapa (iv), se prefiere agitar en forma adecuada la solución acuosa que contiene el material zeolítico. Durante la etapa (iv), la velocidad de agitación se mantiene esencialmente constante o se cambia. La velocidad de agitación se puede elegir en forma adecuada dependiendo, por ejemplo, del volumen de la solución acuosa, la cantidad del material zeolítico empleado, la temperatura deseada, y similares. Preferiblemente, la velocidad de agitación a la que el tratamiento del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW a las temperaturas descritas anteriormente se lleva a cabo esta en el intervalo de 50 a 300 r.p.m. (revoluciones por minuto), más preferiblemente de 100 a 250 r.p.m., más preferiblemente de 180 a 220 r.p.m.

El tratamiento de acuerdo con la etapa (iv) preferiblemente comprende en forma adecuada la separación de la Sn-MWW de la solución acuosa. Todos los métodos de separación de Sn-MWW de la solución acuosa son concebibles. Estos métodos incluyen, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, diafiltración y métodos de centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y procedimientos de granulación por pulverización. Se puede

aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la Sn-MWW preferiblemente se separa de la solución acuosa por medio de filtración para obtener una torta de filtro que se somete preferiblemente a lavado, preferiblemente con agua.

5 Si se aplica un lavado, se prefiere continuar el procedimiento de lavado hasta que el agua de lavado tenga un pH de 7, en el que el pH se entiende como determinado por el uso de un electrodo de vidrio sensible al pH.

Preferiblemente, la etapa (iv) comprende el secado de la Sn-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 130°C. En cuanto a la duración de secado de la Sn-MWW, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, más preferiblemente de 4 a 16 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.

10 Preferiblemente, la Sn-MWW separada y preferiblemente secada se somete adicionalmente a una calcinación en la etapa (iv), en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 450 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 600°C. En cuanto a la duración de la calcinación, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.

15 La Sn-MWW novedosa

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, a partir de la etapa (iv) se obtiene una Sn-MWW con un contenido de estaño calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, de a lo sumo 2,0% en peso. Preferiblemente, el contenido de estaño de la Sn-MWW novedosa está en el intervalo de 0,05 a 2,0% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,8% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,7% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,6% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,4% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso. Más preferiblemente, el contenido de estaño de la Sn-MWW novedosa está en el intervalo de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,4 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso. Más preferiblemente, el contenido de estaño de la Sn-MWW novedosa está en el intervalo de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,4 a 1,0% en peso. Son concebibles intervalos preferidos, por ejemplo, de 0,15 a 0,9% en peso o de 0,2 a 0,8% en peso o de 0,25 a 0,7% en peso o de 0,3 a 0,6% en peso o de 0,35 a 0,5% en peso.

En forma sorprendente, se encontró que el procedimiento de acuerdo con la invención que comprende la incorporación de Sn en una B-MWW desboronada, en el que se elige la cantidad de Sn, de manera tal que la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv) tiene un contenido de Sn de a lo sumo 2% en peso, da lugar a un material zeolítico novedoso que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW. En comparación con el material zeolítico que contiene estaño convencional que tiene una estructura de marco de MWW, el nuevo material se caracteriza porque presenta un aumento de la distancia entre las capas individuales del material zeolítico. Una característica específica del material novedoso zeolítico que contiene estaño tiene una estructura de marco tipo MWW está en un pico adicional en el patrón de difracción XRD en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$

Por lo tanto, la presente invención se relaciona de manera general con un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco tipo MWW y tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$  que tiene preferiblemente un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ , y un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ , más preferiblemente de un patrón de difracción de rayos X que comprende picos en ángulos de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(9,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(12,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,4 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(15,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(19,3 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(20,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(23,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(25,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(28,6 \pm 0,1)^\circ$ , y  $(29,1 \pm 0,1)^\circ$ .

45 Este aumento de la distancia entre las capas se refleja también en el parámetro c, determinado a través XRD, que, para la Sn-MWW novedosa, es  $(27,1 \pm 0,2)$  Angstrom. En comparación con los materiales zeolíticos convencionales que contienen estaño que tienen una estructura de marco de MWW, se incrementa el parámetro c de la Sn-MWW novedosa.

Preferiblemente, la estructura de marco de la Sn-MWW novedosa comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y la relación molar de  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  a lo sumo es 0,01:1, más preferiblemente de en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,009:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,008:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,007:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,006:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,004:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1.

Preferiblemente, al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso, más preferiblemente de al menos 99,5% en peso, más preferiblemente de al menos 99,9% en peso de la estructura de marco de la Sn-MWW novedosa consiste en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y, opcionalmente, Sn. En particular, la Sn-MWW está libre de aluminio que, en el contexto de la presente invención, se refiere a una Sn-MWW que contiene solo aluminio en trazas como impureza.

Preferiblemente, la Sn-MWW novedosa tiene un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131, en el intervalo de 300 a 600 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 350 a 550 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 350 a 500 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, la Sn-MWW novedosa tiene una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131, en el intervalo de 400 a 800 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 400 a 750 m<sup>2</sup>/g, tal como de 400 a 700 m<sup>2</sup>/g o 500 a 600 m<sup>2</sup>/g.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se prefiere que al menos en una etapa del procedimiento preferido para la preparación de la Sn-MWW novedosa, se lleve a cabo una etapa de secado por pulverización. Por lo tanto, se prefiere que la Sn-MWW novedosa esté presente en la forma de un aerosol en polvo obtenido a partir de tal secado por pulverización. Tal polvo de pulverización puede estar caracterizado por el valor Dv10, el valor Dv50, y/o el valor Dv90, dichos valores normalmente son de al menos 1 micrómetro. Los valores normales para Dv10 pueden estar en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, los valores normales para Dv50 pueden estar en el intervalo de 5 a 50 micrómetros, los valores normales para Dv90 pueden estar en el intervalo de 20 a 100 micrómetros. En este contexto, los valores de Dv10, Dv50 y Dv90 se han de entender como determinados de acuerdo con un método en el que se suspende 1,0 g de un aerosol en polvo dado en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 min y después se somete a la medición en un aparato de medición de tamaño de partícula Mastersizer S de lecho largo versión 2,15, ser. No. 33544-325; (Proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania) con los siguientes parámetros: ancho focal 300RF mm; longitud del rayo 10,00 mm; módulo MS17; sombreado 16,9%; modelo de dispersión 3\$\$\$D; modelo de análisis polidiserso; ninguna corrección.

Etapas adicionales

Tratamiento de la Sn-MWW con un sistema acuoso

Adicionalmente, es concebible que la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv), preferiblemente la Sn-MWW separada, secada y calcinada, se someta a un tratamiento con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

Preferiblemente, la Sn-MWW se trata con el sistema acuoso a una temperatura en el intervalo de 80 a 220°C, preferiblemente de 100 a 180°C, más preferiblemente de 130 a 150°C. Adicionalmente, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo preferiblemente durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, más preferiblemente de 4 a 15 hs, más preferiblemente de 6 a 10 hs. Preferiblemente, al menos 95% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso, más preferiblemente de al menos 99,9% en peso del sistema acuoso consiste en agua. Más preferiblemente, el sistema acuoso es agua.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferiblemente bajo reflujo, y con o sin agitación.

Después del tratamiento de la Sn-MWW con el sistema acuoso, la Sn-MWW preferiblemente se separa en forma adecuada de la suspensión. Son concebibles todos los métodos de separación de la Sn-MWW de la suspensión. Estos métodos incluyen, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, diafiltración y métodos de centrifugación o, por ejemplo, procedimientos de secado por pulverización y procedimientos de granulación por pulverización. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, la Sn-MWW se separa preferiblemente de la suspensión por medio de filtración, y de este modo la Sn-MWW obtenida, por ejemplo en forma de una torta de filtro, se somete preferiblemente a un lavado, preferiblemente a un lavado con agua, en una temperatura en el intervalo de hasta 50°C, más preferiblemente de 15 a 35°C, más preferiblemente de 20 a 30°C. Posteriormente, la torta de filtro, se procesa opcionalmente para obtener una suspensión adecuada, se somete opcionalmente a un secado por pulverización o a ultrafiltración.

Después de tratar con el sistema acuoso, la Sn-MWW se somete preferiblemente a un secado y/o calcinación, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente de 130 a 150°C, durante un periodo en el intervalo de 10 a 70 hs, preferiblemente de 15 a 25 hs, y la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 550 a 700°C, preferiblemente 600 a 680°C, durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 hs, preferiblemente de 2 a 5 hs.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento definido con anterioridad, que comprende adicionalmente:

(iv.1) el tratamiento de la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv) con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(iv.2) el secado y/o la calcinación de la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv.1).

Preparación de un moldeado

Dependiendo del uso específico de la Sn-MWW novedosa, es concebible que el polvo o el polvo de pulverización obtenido a partir de la etapa (iv), opcionalmente a partir de la etapa (iv.1) o (iv.2) se procese adicionalmente para preparar un moldeado que comprende el polvo o el polvo de pulverización.

5 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento definido con anterioridad, que comprende adicionalmente:

(v) preparar una mezcla moldeable que comprende la Sn-MWW obtenida de la etapa (iv), la mezcla moldeable opcionalmente comprende un aglutinante o un precursor de aglutinante;

(vi) someter la mezcla obtenida de la etapa (v) para dar forma para obtener una pieza moldeada que contiene la Sn-MWW;

10 (vii) opcionalmente el secado y/o la calcinación del moldeado obtenido en la etapa (vi).

Por lo general, los aglutinantes adecuados son todos los compuestos que imparten adhesión y/o cohesión entre las partículas de material zeolítico que se va el cual va más allá de la fisuración que puede estar presente sin un aglutinante. Los ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{MgO}$  o arcillas o mezclas de dos o más de estos óxidos u óxidos mixtos de al menos dos de Si, Al, Ti, Zr, y Mg. Los minerales de arcilla y de origen natural o alúmina producida en forma sintética, tales como, por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, tales como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o triaalcóxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son preferidos en particular como aglutinantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otros aglutinantes concebibles pueden ser compuestos anfífilos que tienen un grupo funcional polar y no polar y un grafito. Otros aglutinantes pueden ser, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolinas, metacaolin, hectorita, bentonitas, halloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas. Estos aglutinantes se pueden utilizar como tales o en forma de compuestos precursores adecuados que, ya sea durante el secado por pulverización y/o la calcinación subsiguiente forman el aglutinante deseado. Los ejemplos de tales precursores de aglutinante son tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxizirconatos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxisilanos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxititanatos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxizirconatos o una mezcla de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxititanato o de al menos un tetraalcóxisilano y al menos un tetraalcóxizirconato o de al menos un tetraalcóxititanato y al menos un tetraalcóxizirconato. En el contexto de la presente invención, pueden ser preferidos los aglutinantes que comprenden ya sea totalmente o en parte  $\text{SiO}_2$ , o que son un precursor de  $\text{SiO}_2$ , del que se forma  $\text{SiO}_2$ . En este contexto, se pueden utilizar tanto sílice coloidal como la llamada sílice de "procedimiento húmedo" y la llamada sílice de "procedimiento seco". Esta sílice puede ser sílice amorfa, el tamaño de las partículas de sílice esta, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 100 nm y el área de superficie de las partículas de sílice está en el intervalo de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . La sílice coloidal, preferiblemente como un alcalino y/o disolución amoniacal, Más preferiblemente como una solución amoniacal, esta comercialmente disponible, entre otras cosas, por ejemplo, como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice de "procedimiento húmedo" está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo, como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice de "procedimiento seco" esta comercialmente disponible, entre otras cosas, por ejemplo como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otras cosas, puede ser preferible una solución amoniacal de sílice coloidal.

40 En cuanto a la relación de la cantidad de Sn-MWW con respecto a la cantidad de aglutinante utilizado para la preparación de un moldeado, por lo general se puede elegir con libertad. Por lo general, la relación de peso de la Sn-MWW con respecto al aglutinante está en el intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 10:1 a 1:10, más preferiblemente de 1:1 a 1:10.

45 Para la preparación de un moldeado en base a la Sn-MWW, se puede utilizar al menos un agente de pegado para proporcionar una procesabilidad mejorada de la mezcla moldeable. Los agentes de pegado concebibles son, entre otros, orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, tales como, por ejemplo, carbohidratos similares a celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metil celulosa y almidón, tales como, por ejemplo, almidón de papa, yeso de papel tapiz, poliácridatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, povidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Se pueden mencionar el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tales como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado. Preferiblemente, los carbohidratos tales como celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o derivados de celulosa y agua se utilizan como agente de pegado. Preferiblemente, el al menos un agente de pegado se elimina por medio de secado y/o calcinación, de acuerdo con lo descrito más adelante.

55 En cuanto a la relación de la cantidad de Sn-MWW con relación a la cantidad del agente de pegado utilizado para la preparación de un moldeado, por lo general se puede elegir con libertad. En general, la relación de peso de la Sn-MWW con respecto al agente de pegado está en el intervalo de 20:1 a 1:50, preferiblemente de 10:1 a 1:40, más preferiblemente de 1:1 a 1:30.

Adicionalmente, es concebible que un agente de formación de poros, en particular, un agente de formación de mesoporos se emplee adicionalmente para la preparación de los moldeados. Tales agentes de formación de poros por lo general empleados preferiblemente son compuestos poliméricos de vinilo, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileno, tales como óxidos de polietileno, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres.

Los moldeados de la presente invención se pueden dimensionar en la etapa (vi) en cada geometría concebible tales como hebras, por ejemplo, que tienen formas rectangulares, hexagonales, triangulares, cuadráticas, ovales, o una sección transversal circular, estrellas, tabletas, esferas, cilindros huecos, y similares. El procedimiento de conformación de acuerdo con la etapa (vi) será elegido dependiendo de la geometría específica. Si, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se preparan hebras, la conformación de acuerdo con la etapa (vi) preferiblemente comprende el sometimiento de la mezcla obtenida en la etapa (v) a extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados se describen, por ejemplo, en "Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie", cuarta edición, vol. 2, página 295 y SS., 1972. En adición al uso de una extrusora, también se puede utilizar una prensa de extrusión para la preparación de los moldeados. Si es necesario, la extrusora se puede enfriar en forma adecuada durante el procedimiento de extrusión. Son concebibles procedimientos de extrusión en los que por lote, el consumo de energía está en el intervalo de 1 a 10 A, preferiblemente de 1,5 a 6 A, más preferiblemente de 2 a 4 A. Las hebras que salen de la extrusora a través de la cabeza de la boquilla del extrusor se pueden cortar en forma mecánica por medio de un alambre adecuado o por medio de una corriente de gas discontinua.

El moldeado obtenido a partir de la etapa (vi) opcionalmente se seca y/o se calcina. No existen restricciones específicas con relación a las condiciones de secado y calcinación. El secado preferiblemente se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de por lo general 80 a 160°C, más preferiblemente de 90 a 155°C, más preferiblemente de 100 a 150°C, y preferiblemente por una duración en el intervalo de 6 a 24 hs, más preferiblemente de 8 a 20 hs, tales como de 10 a 20 hs. El secado se puede efectuar bajo cualquier atmosfera de gas adecuado, en el que se prefieren nitrógeno, aire y/o aire limpio.

La calcinación preferiblemente se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de por lo general 400 a 650°C, más preferiblemente de 450 a 625°C, más preferiblemente de 500 a 600°C, y preferiblemente durante por duración en el intervalo de 0,25 a 6 hs, más preferiblemente de 0,5 a 5 hs, tales como de 0,5 a 2 hs. La calcinación se puede efectuar bajo cualquier atmosfera de gas adecuado, en el que se prefieren aire y/o aire limpio.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un moldeado, preferiblemente un material extruido, que comprende la Sn-MWW novedosa de acuerdo con la presente invención y opcionalmente al menos un aglutinante.

Tratamiento de las piezas moldeadas con un sistema acuoso

Adicionalmente, es concebible que las piezas moldeadas que comprenden la Sn-MWW obtenidas a partir de la etapa (vi) o (vii), preferiblemente (vii), se sometan a un tratamiento con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8.

Preferiblemente, los moldeados son tratados con el sistema acuoso a una temperatura en el intervalo de 80 a 220°C, preferiblemente de 100 a 180°C, más preferiblemente de 130 a 150°C. Adicionalmente, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, preferiblemente de 4 a 15 hs, más preferiblemente de 6 a 10 hs. Preferiblemente, al menos 95% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso, más preferiblemente de al menos 99,9% en peso del sistema acuoso consiste en agua. Más preferiblemente, el sistema acuoso es agua.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema cerrado, bajo presión autógena y con o sin agitación. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el tratamiento con el sistema acuoso se lleva a cabo en un sistema abierto, preferiblemente bajo reflujo, y con o sin agitación.

Después del tratamiento de los moldeados con el sistema acuoso, los moldeados preferiblemente se separan en forma adecuada de la suspensión. Son concebibles todos los métodos de separación de los moldeados de la suspensión. Estos métodos incluyen, por ejemplo métodos, filtración y centrifugación. Se puede aplicar una combinación de dos o más de estos métodos. De acuerdo con la presente invención, los moldeados preferiblemente se separan del sistema acuoso por medio de filtración, y el moldeado obtenido de este modo se somete preferiblemente al lavado, preferiblemente a un lavado con agua, a una temperatura en el intervalo de hasta 50°C, preferiblemente de 15 a 35°C, más preferiblemente de 20 a 30°C.

Después del tratamiento con el sistema acuoso, los moldeados preferiblemente se someten a un secado y/o una calcinación, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 130 a 150°C, preferiblemente durante un periodo en el intervalo de 10 a 70 hs, más preferiblemente de 15 a 25 hs, y la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 550 a 700°C, más preferiblemente de 600 a 680°C, preferiblemente durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 hs, más preferiblemente de 2 a 5 hs.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al procedimiento definido con anterioridad, que comprende adicionalmente:

(viii) el tratamiento de los moldeados obtenidos a partir de la etapa (vi) o (vii), preferiblemente (vii), con un sistema acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

5 (ix) opcionalmente el secado y/o la calcinación de los moldeados obtenidos a partir de la etapa (viii).

Por lo general, la presente invención se refiere además a un material zeolítico, opcionalmente contenido en un moldeado, obtenible u obtenido por medio de un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

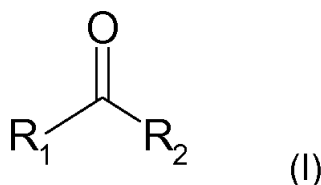
10 Adicionalmente, la presente invención se refiere a un moldeado, que comprende el material zeolítico de la presente invención o el material zeolítico obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención, dicho moldeado comprende opcionalmente además un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.

Usos preferidos

15 El material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) de acuerdo con la invención, preferiblemente obtenible u obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, y/o los moldeados de la presente invención que comprenden el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) de acuerdo con la invención, preferiblemente obtenible u obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención por lo general, se puede utilizar para cada propósito concebible tal como un agente catalíticamente activo, un soporte de catalizador, un tamiz molecular, un adsorbente, un agente de relleno, y similares.

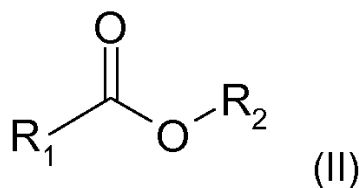
20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la Sn-MWW de acuerdo con la presente invención o la Sn-MWW obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención se utiliza como un catalizador o un componente de catalizador, más preferiblemente como un catalizador en reacciones de oxidación, más preferiblemente como un catalizador para una reacción de oxidación de tipo Baeyer Villiger. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de oxidación, preferiblemente un procedimiento de oxidación de tipo Baeyer-Villiger, en el que la Sn-MWW de acuerdo con la presente invención o la Sn-MWW obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención se utilizan como un catalizador o un componente de catalizador.

25 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de la Sn-MWW de acuerdo con la presente invención o la Sn-MWW obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención como catalizador en un procedimiento para la oxidación de un compuesto carbonilo orgánico de acuerdo con la fórmula (I)

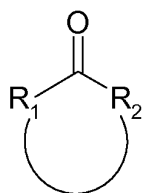


30 en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son independientemente uno de otro un residuo alquilo lineal o ramificado, un residuo alqueno lineal o ramificado, un residuo arilo o heteroarilo, o un átomo de hidrogeno, con la condición de que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  no sean simultáneamente un átomo de hidrogeno, dicho procedimiento comprende:

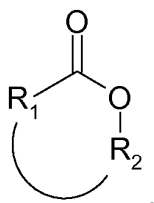
35 (i) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I), opcionalmente en presencia de un solvente, con peróxido de hidrogeno en presencia de la Sn-MWW de acuerdo con la presente invención o la Sn-MWW obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 150°C, preferiblemente de 70 a 120°C, más preferiblemente de 90 a 110°C, para obtener un compuesto de fórmula (II)



40 en la que, si ninguno de  $\text{R}_1$  ni  $\text{R}_2$  es un átomo de hidrogeno,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo y el compuesto de fórmula (I) es

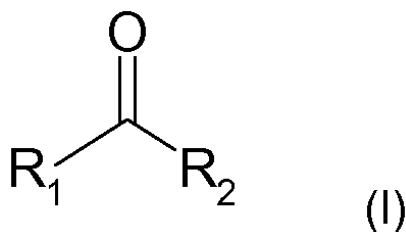


y el compuesto de fórmula (II) es



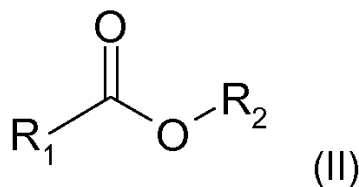
5 (ii) opcionalmente separar compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en la etapa (i); preferiblemente en donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente el uno de otro un residuo alquilo ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o un residuo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un residuo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrogeno y en el que, si ninguno de  $R_1$  ni  $R_2$  es un átomo de hidrogeno,  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

10 Adicionalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de un compuesto carbonilo orgánico de acuerdo con la fórmula (I)

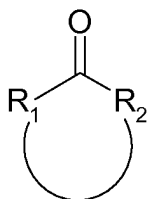


15 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente uno de otro un residuo alquilo lineal o ramificado, un residuo alquenilo lineal o ramificado, un residuo arilo o heteroarilo, o un átomo de hidrogeno, con la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  no sean simultáneamente un átomo de hidrogeno, dicho procedimiento comprende:

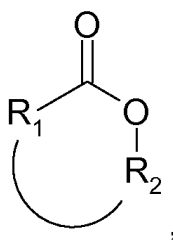
(i) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (I), opcionalmente en presencia de un solvente, con peróxido de hidrogeno en presencia de la Sn-MWW de acuerdo con la presente invención o la Sn-MWW obtenible u obtenido por medio del procedimiento de la presente invención, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 150°C, preferiblemente de 70 a 120°C, más preferiblemente de 90 a 110°C, para obtener un compuesto de fórmula (II)



20 en la que, si ninguno de  $R_1$  ni  $R_2$  es un átomo de hidrogeno,  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo y el compuesto de fórmula (I) es



y el compuesto de fórmula (II) es



(ii) opcionalmente separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en la etapa (i); preferiblemente en el que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente uno de otro un residuo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un residuo alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un residuo arilo o heteroarilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrogeno y en el que, si ninguno de  $R_1$  ni  $R_2$  es un átomo de hidrogeno,  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar, junto con el grupo carbonilo o el grupo carboxilo, un anillo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

La presente invención también se caracteriza por las siguientes realizaciones y las combinaciones de realizaciones, de acuerdo con lo indicado por las respectivas dependencias:

1. Un procedimiento de preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) que comprende:

(i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de marco de MWW que comprende  $SiO_2$  y  $B_2O_3$  (B-MWW);

(ii) desboronar la B-MWW por medio del tratamiento de la B-MWW proporcionada en la etapa (i) con un sistema de solvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;

(iii) incorporar Sn en la B-MWW desboronada obtenida de la etapa (ii) mediante un procedimiento que comprende:

(iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii), un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, y una fuente de estaño, en el que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculado como  $SnO_2$ , con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, a lo sumo es de 0,015:1;

(iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de la mezcla de síntesis obtenida a partir de la etapa (iii.1) para obtener de ese modo un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;

(iii.3) separar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii.2) de su licor madre;

(iv) tratar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida a partir de la etapa (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 para obtener de este modo la Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y opcionalmente la separación de la Sn-MWW de la solución acuosa.

2. El procedimiento de acuerdo con la realización 1, en el que en la etapa (i), la B-MWW se proporciona por medio de un procedimiento que comprende:

(a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW a partir de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoniaco, una fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, para obtener el precursor de B-MWW en su licor madre;

(b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, que preferiblemente comprende el secado del precursor de B-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, con mayor preferencia de 110 a 140°C,

en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (a),



## ES 2 621 510 T3

la relación molar de B, calculado como  $B_2O_3$  y contenida en la fuente de boro, con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1, más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferiblemente de 0,47:1 a 0,52:1;

- 5 la relación molar del compuesto de plantilla de MWW, con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,8:1 a 1,7:1, con mayor preferencia de 1,0:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,3:1; y la relación molar de  $H_2O$  con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferiblemente de 13:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con la realización 2, en el que la etapa (b) comprende el secado por pulverización del precursor de B-MWW.
4. El procedimiento de acuerdo con la realización 2, en el que el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 hs, con mayor preferencia de 2 a 6 hs.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 2 a 4, en el que la etapa (b) comprende la calcinación del precursor de B-MWW separado y preferiblemente secado para obtener la B-MWW, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, con mayor preferencia de 600 a 700°C.
6. El procedimiento de acuerdo con la realización 5, en el que la calcinación se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 10 hs, más preferiblemente de 2 a 6 hs.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que en la etapa (i), al menos 95% en peso, con preferencia al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso de la estructura de marco de la B-MWW consiste en  $B_2O_3$  y  $SiO_2$ .
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que en la etapa (i), la relación molar de  $B_2O_3:SiO_2$  de la B-MWW es al menos 0,03:1, preferiblemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,09:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,07:1.
- 25 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que en la etapa (ii), el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, con preferencia agua, en el que preferiblemente, el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo.
- 30 10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que en la etapa (ii), la relación de peso del sistema de solvente líquido con relación a B-MWW está en el intervalo de 40:1 a 5:1, preferiblemente de 30:1 a 7:1, más preferiblemente de 20:1 a 10:1.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que en la etapa (ii), se lleva el tratamiento a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C, preferiblemente de 90 a 115°C, más preferiblemente de 95 a 105°C.
- 35 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 6 a 20 hs, preferiblemente de 7 a 17 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
- 40 14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo.
15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que la etapa (ii) comprende el secado de la B-MWW desboronada, el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, y más preferiblemente 110 a 140°C.
- 45 16. El procedimiento de acuerdo con la realización 15, en el que la etapa (ii) comprende el secado por pulverización de la B-MWW desboronada.
17. El procedimiento de acuerdo con la realización 15, en el que el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 hs, preferiblemente de 14 a 18 hs.
- 50 18. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 17, en el que la etapa (ii) comprende la calcinación de la B-MWW desboronada separada y preferiblemente secada, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 600 a 700°C.

## ES 2 621 510 T3

19. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en el que la B-MWW desboronada tiene una relación molar de  $B_2O_3:SiO_2$  de a lo sumo 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1.
- 5 20. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 19, en el que el compuesto de plantilla utilizada en la etapa (iii.1) es piperidina.
- 10 21. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que la fuente de estaño se selecciona del grupo que consiste en  $SnCl_4$ ,  $Sn(IV)$ -acetato,  $Sn(IV)$ -terc-butóxido,  $SnBr_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnF_4$ , dicloruro de  $Sn(IV)$ -bisacetilacetato; dibromuro de  $Sn(IV)$ -bisacetilacetato,  $Sn(II)$ -acetato,  $Sn(II)$ -acetilacetato,  $Sn(II)$ -citrato,  $SnCl_2$ ,  $SnF_2$ ,  $SnI_2$ ,  $SnSO_4$ , y una mezcla de dos o más de los mismos, la fuente de estaño preferiblemente es  $Sn(IV)$ -terc-butóxido.
- 15 21. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), la relación molar de Sn, calculado como  $SnO_2$ , con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 0,001:1 a 0,015:1, preferiblemente de 0,001:1 a 0,010:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,0075:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1.
- 20 22. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 21, en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), la relación molar del compuesto de plantilla de MWW con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1, preferiblemente de 1,2:1 a 1,8:1, más preferiblemente de 1,4:1 a 1,6:1.
- 25 23. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), la relación molar de  $H_2O$  con respecto a Si, calculado como  $SiO_2$  y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 10:1 a 20:1, preferiblemente de 12:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1.
- 30 24. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en el que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250°C, preferiblemente de 120 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C.
- 35 25. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en el que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2) se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 20 a 200 hs, más preferiblemente de 60 a 160 hs, más preferiblemente de 110 a 125 hs.
- 40 26. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 25, en el que la etapa (iii.3) comprende el secado del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, mas preferiblemente de 110 a 140°C.
- 45 27. El procedimiento de acuerdo con la realización 26, en el que la etapa (iii.3) comprende el secado por pulverización del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW.
- 50 28. El procedimiento de acuerdo con la realización 26, en el que el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 30 hs, preferiblemente de 6 a 24 hs, más preferiblemente de 14 a 18 hs.
29. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en el que en la etapa (iii.3) y antes de la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW no se somete a calcinación.
30. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que en la etapa (iv), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, el ácido inorgánico más preferiblemente es ácido nítrico.
31. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 30, en el que en la etapa (iv), la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2.
32. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 31, en el que en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175°C, preferiblemente de 70 a 125°C, más preferiblemente de 95 a 105°C.
33. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 32, en el que en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW se trata con la solución acuosa durante un periodo en el intervalo de 1 a 40 hs, más preferiblemente de 12 a 24 hs, con mayor preferencia de 18 a 22 hs.

## ES 2 621 510 T3

34. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 33, en el que en la etapa (iv), la relación de peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW está en el intervalo de 10:1 a 50:1, preferiblemente de 20:1 a 40:1, más preferiblemente de 25:1 a 35:1.
- 5 35. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 34, en el que en la etapa (iv), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena.
36. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 34, en el que en la etapa (ii), el tratamiento se lleva a cabo en un sistema abierto bajo reflujo.
- 10 37. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 36, en el que el contenido de estaño de la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv), calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, está en el intervalo de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,4 a 1,0% en peso.
- 15 38. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 37, en el que la etapa (iv) comprende el secado de la Sn-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 130°C.
39. El procedimiento de acuerdo con la realización 38, en el que la etapa (iv) comprende el secado por pulverización de la Sn-MWW.
40. El procedimiento de acuerdo con la realización 38, en el que el secado se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, preferiblemente de 4 a 16 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.
- 20 41. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 40, en el que la etapa (iv) comprende la calcinación de la Sn-MWW preferiblemente separada y preferiblemente secada, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 450 a 700°C, más preferiblemente de 500 a 600°C.
- 25 42. El procedimiento de acuerdo con la realización 41, en el que la calcinación se lleva a cabo durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.
43. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 42, que comprende adicionalmente:
- (v) preparar una mezcla moldeable que comprende la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv), la mezcla moldeable opcionalmente comprende un aglutinante o un precursor de aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice o un precursor de aglutinante de sílice;
- 30 (vi) someter la mezcla obtenida a partir de la etapa (v) para dar forma para obtener un moldeado que contiene la Sn-MWW;
- (vii) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en la etapa (v).
44. El procedimiento de acuerdo con la realización 43, en el que en la etapa (vi), la mezcla moldeable se forma por medio de extrusión.
- 35 45. Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW), que tiene un contenido de estaño de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , preferiblemente un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ , y un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ .
- 40 46. El material zeolítico de acuerdo con la realización 45, en el que el material zeolítico tiene un contenido de estaño en el intervalo de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,4 a 1,0% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW.
- 45 47. El material zeolítico de acuerdo con la realización 45 o 46, que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende picos en ángulos de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(9,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(12,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,4 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(15,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(19,3 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(20,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(23,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(25,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(28,6 \pm 0,1)^\circ$ , y  $(29,1 \pm 0,1)^\circ$ .
48. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 47, en el que el parámetro c, de acuerdo con lo determinado a través de XRD, es  $(27,1 \pm 0,2)$  Angstrom.

49. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 48, en el que la estructura de marco de tipo MWW de la Sn-MWW comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y la relación molar de  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  a lo sumo es 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1.
- 5 50. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 49, en el que al menos 95% en peso, con preferencia al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso de la estructura de marco de tipo MWW de la Sn-MWW consiste en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y, opcionalmente, Sn.
51. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 50, que tiene un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131, en el intervalo de 300 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente 350 a 550  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 10 52. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 51, que tiene una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131, en el intervalo de 400 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente 400 a 750  $\text{m}^2/\text{g}$ .
53. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 52, obtenible u obtenido por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 42, o un material zeolítico obtenible u obtenido por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 42.
- 15 54. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 53 como un aerosol en polvo.
55. El material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 54 que está comprendido en un moldeado, dicho moldeado preferiblemente comprende adicionalmente un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
- 20 56. El uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 45 a 55 como catalizador, preferiblemente como catalizador en reacciones de oxidación, más preferiblemente como un catalizador para la oxidación de tipo Baeyer Villiger.

La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de una Sn-MWW novedosa

- 25 (i) Preparación de una B-MWW

Se proporcionaron 480 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 166 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 278 kg de piperidina, y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se agregaron 400 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla obtenida finalmente se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C durante 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50 a 60°C. La suspensión acuosa que contenía el precursor de B-MWW tuvo un pH de 11,3, según se determina a través de la medición con un electrodo sensible a pH. A partir de dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó mediante filtración. La torta de filtro luego se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm. La torta de filtro obtenida de este modo se sometió a secado mediante pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones:

- gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico
- 40 temperatura del gas de secado:
- temperatura de torre de pulverización (entrada): 235°C
  - temperatura de torre de pulverización (salida): 140°C
- boquilla:
- componente superior de boquilla                      proveedor Gerig; tamaño 0
- 45 - temperatura de gas de boquilla:                      temperatura ambiente
- presión de gas de boquilla:                      1 bar
- modo de operación:    nitrógeno directo
- aparato utilizado:    torre de pulverización con una boquilla

## ES 2 621 510 T3

configuración: torre de pulverización - filtro - depurador  
flujo de gas: 1.500 kg/h  
material del filtro: Aguja de fieltro Nomex® de 20 m<sup>2</sup>  
dosificación a través de bomba de tubo flexible: SP VF 15 (proveedor: Verder)

5 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechó en forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono fue de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispuso el medio de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro que se encuentra después de la torre de pulverización, y luego el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la  
10 abertura interna de la boquilla, y el gas de boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

El material secado por pulverización luego se sometió a calcinación a 600°C durante 10 h. El material calcinado tenía una relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>, relación molar de 0,06:1.

### (ii) Desboronación

15 9 kg de agua desionizada y 600 g del material zeolítico calcinado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (i) se sometieron a reflujo a 100°C bajo agitación a 250 r.p.m. durante 10 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión mediante filtración y se lavó con 4 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.

20 El material zeolítico secado que tenía una estructura de marco de MWW tuvo una relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de 0,0020:1.

### (iii) Incorporación de Sn

25 Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 280 g de piperidina bajo agitación y se agitó adicionalmente durante 20 minutos. Por separado, en un compartimiento de manipulación con mangas y guantes se disolvieron 5 g de tert-butóxido de estaño (IV) en 95 g de piperidina bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agregó a la suspensión acuosa de piperidina y se agitó adicionalmente durante 10 minutos. Se agregaron 172,4 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) a la mezcla y se agitó durante 1 hora (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. Luego se llenó un autoclave con la suspensión obtenida. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170°C bajo agitación (100 r.p.m.).

30 Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión mediante filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 300 microSiemens/cm. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.

El material zeolítico secado tenía un contenido de Si de 37% en peso y un contenido de Sn de 0,68% en peso

### (iv) Tratamiento ácido

35 Se proporcionaron 170 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iii) en un matraz de fondo redondo y se agregaron 5,1 kg de una solución acuosa al 30% en peso de HNO<sub>3</sub>, que tenía un pH en el intervalo desde 0 hasta 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100°C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtro luego se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 h y se  
40 calcinó mediante calentamiento a 550°C (2°C por minuto) y un calentamiento posterior a 550°C durante 10 h.

El material zeolítico secado y calcinado tenía un contenido de Si de 43,5% en peso y un contenido de Sn de 0,78% en peso y un parámetro c según se determina a través de XRD de 27,069 Ångstrom. Adicionalmente, el material zeolítico tenía un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 475 m<sup>2</sup>/g, una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 657 m<sup>2</sup>/g y un área total de poro de 189,42 m<sup>2</sup>/g.  
45 Adicionalmente, el material zeolítico obtenido tenía un patrón de difracción de rayos X que comprendía picos en ángulos de difracción de 2 theta de (6,6 ± 0,1)°, (7,1 ± 0,1)°, (7,9 ± 0,1)°, (9,6 ± 0,1)°, (12,8 ± 0,1)°, (14,4 ± 0,1)°, (14,7 ± 0,1)°, (15,8 ± 0,1)°, (19,3 ± 0,1)°, (20,1 ± 0,1)°, (21,7 ± 0,1)°, (21,9 ± 0,1)°, (22,6 ± 0,1)°, (22,9 ± 0,1)°, (23,6 ± 0,1)°, (25,1 ± 0,1)°, (26,1 ± 0,1)°, (26,9 ± 0,1)°, (28,6 ± 0,1)°, y (29,1 ± 0,1)°.

### Resultados del Ejemplo 1

50 De acuerdo con la presente invención, se preparó un material zeolítico que contiene estaño en el Ejemplo 1 mediante una combinación de una desboronación con la incorporación de Sn y el posterior tratamiento con una solución ácida, en la que la relación molar de Sn con respecto a Si se eligió de tal manera que la Sn-MWW obtenida



El material zeolítico secado que tenía una estructura de marco de MWW tuvo una relación molar de  $B_2O_3:SiO_2$  de 0,001 5:1.

(iii) Incorporación de Sn

5 Se proporcionaron 675 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 226,1 g de piperidina bajo agitación y se agitó adicionalmente durante 20 minutos. Por separado, en un compartimiento de manipulación con mangas y guantes se disolvieron 4,35 g de tert-butóxido de estaño (IV) en 100 g de piperidina bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agregó a la suspensión acuosa de piperidina y se agitó adicionalmente durante 10 minutos. Se agregaron 150 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) a la mezcla y se agitaron durante 1 hora (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. Luego se llenó un autoclave con la suspensión obtenida. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170°C bajo agitación (100 r.p.m.).

Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión mediante filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 300 microSiemens/cm. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.

15 El material zeolítico secado tenía un contenido de Si de 43% en peso y un contenido de Sn de 0,75% en peso

(iv) Tratamiento ácido

20 Se proporcionaron 150 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iii) en un matraz de fondo redondo y se agregaron 4,5 kg de una solución acuosa al 30% en peso de  $HNO_3$ , que tenía un pH en el intervalo de 0 a 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100°C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtro luego se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 h y se calcinó mediante calentamiento a 550°C (2°C por minuto) y un calentamiento posterior a 550°C durante 10 h.

25 El material zeolítico secado y calcinado tuvo un contenido de Si de 43% en peso y un contenido de Sn de 0,75% en peso y un parámetro c de acuerdo con lo determinado a través de XRD de 26,92 Ångstrom. Adicionalmente, el material zeolítico tenía un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 462 m<sup>2</sup>/g, una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 642 m<sup>2</sup>/g y un área total de poro de 76,72 m<sup>2</sup>/g. Adicionalmente, el material zeolítico obtenido tenía un patrón de difracción de rayos X que comprendía picos en ángulos de difracción de 2 theta de (6,6 ± 0,1)°, (7,1 ± 0,1)°, (7,9 ± 0,1)°, (9,6 ± 0,1)°, (12,8 ± 0,1)°, (14,4 ± 0,1)°, (14,7 ± 0,1)°, (15,8 ± 0,1)°, (19,3 ± 0,1)°, (20,1 ± 0,1)°, (21,7 ± 0,1)°, (21,9 ± 0,1)°, (22,6 ± 0,1)°, (22,9 ± 0,1)°, (23,6 ± 0,1)°, (25,1 ± 0,1)°, (26,1 ± 0,1)°, (26,9 ± 0,1)°, (28,6 ± 0,1)°, y (29,1 ± 0,1)°.

Resultados del Ejemplo 2

35 Como en el Ejemplo 1, también el Ejemplo 2 muestra que el procedimiento de la invención, una combinación de una desboronación con incorporación de Sn, en la que la relación molar de Sn con respecto a Si se eligió de tal manera que la Sn-MWW obtenida finalmente tenía un contenido de estaño inferior al 2% en peso, y el posterior tratamiento con una solución ácida, lleva a un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) con una alta distancia entre capas que se da por el parámetro de red c de la estructura de marco, dicho parámetro c tiene un valor de 26,92 Ångstrom.

**Ejemplo Comparativo 1:** Preparación de una Sn-MWW convencional

(i) Preparación de B-MWW

40 Se proporcionaron 470,4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 162,5 kg de ácido bórico en el agua a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante otras 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 272,5 kg de piperidina, y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se agregaron 492 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora a temperatura ambiente. La mezcla obtenida finalmente se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C durante 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h. Durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50 a 60°C. La suspensión acuosa que contenía el precursor de B-MWW tuvo un pH de 11,3, según se determina a través de la medición con un electrodo sensible al pH. A partir de dicha suspensión, el precursor de B-MWW se separó mediante filtración. La torta de filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 500 microSiemens/cm. La torta de filtro obtenida de este modo se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla: nitrógeno técnico

temperatura del gas de secado:

## ES 2 621 510 T3

- temperatura de torre de pulverización (entrada): 235°C
- temperatura de torre de pulverización (salida): 140°C

boquilla:

- componente superior de boquilla proveedor Gerig; tamaño 0

5 - temperatura del gas de boquilla: temperatura ambiente

- presión de gas de boquilla: 1 bar

modo de operación: nitrógeno directo

aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla

configuración: torre de pulverización - filtro - depurador

10 flujo de gas: 1.500 kg/h

material del filtro: Aguja de fieltro Nomex® de 20 m<sup>2</sup>

dosificación a través de bomba de tubo flexible: SP VF 15 (proveedor: Verder)

15 La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, dicho cilindro se estrechó en forma cónica en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispuso el medio de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro que se encuentra después de la torre de pulverización, y luego el gas de secado se pasó a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura.

20 El material secado por pulverización luego se sometió a calcinación a 600°C durante 10 h. El material calcinado tenía una relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> relación molar de 0,04:1.

(ii) Desboronación

25 360 kg de agua desionizada y 12 kg de material calcinado se sometieron a reflujo a 100°C bajo agitación a 70 r.p.m. durante 20 h. El material zeolítico desboronado resultante se separó de la suspensión mediante filtración y se lavó con 240 l de agua desionizada a temperatura ambiente. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 48 h.

El material zeolítico secado que tenía una estructura de marco de MWW tuvo una relación molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> de 0,0015:1.

(iii) Incorporación de Sn

30 Se proporcionaron 675 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 226,1 g de piperidina con agitación y se agitó adicionalmente durante 20 minutos. Por separado, en un compartimiento de manipulación con mangas y guantes se disolvieron 11,69 g de tert-butóxido de estaño (IV) en 100 g de piperidina bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agregó a la suspensión acuosa de piperidina y se agitó adicionalmente durante 10 minutos. Se agregaron 150 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1

35 (ii) a la mezcla y se agitaron durante 1 hora (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. Luego se llenó un autoclave con la suspensión obtenida. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170°C bajo agitación (100 r.p.m.).

Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión mediante filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 300 microSiemens/cm. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura

40 de 120°C durante 16 h.

El material zeolítico secado tuvo un contenido de Si de 42% en peso y un contenido de Sn de 2,1% en peso.

(iv) Tratamiento ácido

45 Se proporcionaron 150 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 (iii) en un matraz de fondo redondo y se agregaron 4,5 kg de una solución acuosa al 30% en peso de HNO<sub>3</sub>, que tenía un pH en el intervalo desde 0 hasta 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100°C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y la torta de filtro luego se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 h y se calcinó mediante calentamiento a 550°C (2°C por minuto) y un calentamiento posterior a 550°C durante 10 h.



El material zeolítico secado y calcinado tenía un contenido de Si de 42% en peso y un contenido de Sn de 2,1% en peso y un parámetro c según se determinó a través de XRD de 26,64 Ångstrom. Adicionalmente, el material zeolítico tenía un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 456 m<sup>2</sup>/g, una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 634 m<sup>2</sup>/g y un área total de poro de 84,48 m<sup>2</sup>/g. Adicionalmente, el material zeolítico obtenido tenía un patrón de difracción de rayos X que comprendía picos a un ángulo de difracción de 2 theta de (7,2 ± 0,1)°, (7,9 ± 0,1)°, (9,9 ± 0,1)°, (12,9 ± 0,1)°, (14,4 ± 0,1)°, (14,7 ± 0,1)°, (15,9 ± 0,1)°, (19,2 ± 0,1)°, (20,2 ± 0,1)°, (21,7 ± 0,1)°, (22,0 ± 0,1)°, (23,7 ± 0,1)°, (25,1 ± 0,1)°, (26,1 ± 0,1)°, (27,0 ± 0,1)°, (28,5 ± 0,1)°, (29,2 ± 0,1)°, (31,7 ± 0,1)°, (33,4 ± 0,1)°, (36,5 ± 0,1)°, (37,2 ± 0,1)°, (38,0 ± 0,1)°.

Resultados del Ejemplo Comparativo 1

En el Ejemplo Comparativo 1, se preparó un material zeolítico que contiene estaño que tenía una estructura de marco de MWW, en el que el material zeolítico tenía un contenido de estaño de 2,1% en peso. La distancia entre capas se da por el parámetro de red c de la estructura de marco, que tiene un valor de 26,64 Ångstrom. En comparación con el material zeolítico que contiene estaño obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención, el parámetro de red c es significativamente menor. En lo que se refiere al patrón de difracción de rayos X, ningún pico está presente en un ángulo de 2 theta de (6,6 ± 0,1)°, en contraste con el patrón de difracción de rayos X de la Sn-MWW novedosa de acuerdo con la invención.

**Ejemplo 3:** Uso de la Sn-MWW novedosa como un catalizador en la oxidación de Baeyer-Villiger

Un recipiente de vidrio se cargó con 1,5 g de ciclohexanona, 45 g de acetonitrilo y 1,6 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1. La mezcla se calentó bajo reflujo (95°C). Se agregó una solución acuosa de 0,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70% en peso) y la mezcla de reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró y el catalizador se lavó con 50 mL de dioxano.

Resultado del Ejemplo 3

En el Ejemplo 3, se logró una conversión de ciclohexanona al 42% mediante el uso del material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iv). Adicionalmente, la selectividad para el producto de la reacción de oxidación, es decir, épsilon-caprolactona, fue del 50%.

**Ejemplo Comparativo 2:** Oxidación de Baeyer Villiger mediante el uso del material zeolítico obtenido del Ejemplo Comparativo 1

Un recipiente de vidrio se cargó con 1,5 g de ciclohexanona, 45 g de acetonitrilo y 0,6 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1. La mezcla se calentó bajo reflujo (95°C). Se agregó una solución acuosa de 0,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70% en peso) y la mezcla de reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró y el catalizador se lavó con 50 mL de dioxano.

Resultado del Ejemplo Comparativo 2

En el Ejemplo 3.3, se logró una conversión de ciclohexanona del 22% mediante el uso del material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (iii). Adicionalmente, la selectividad para el producto de la reacción de oxidación, es decir, épsilon-caprolactona, fue del 37%.

Síntesis y comparación de los resultados del Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 2

Como se muestra en la Tabla 1 a continuación, utilizando el material zeolítico de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1, es decir, un material zeolítico que contiene estaño convencional que tiene estructura de marco de MWW cuyo el patrón de difracción de rayos X no exhibe un pico a un ángulo de difracción de 2 theta de (6,6 ± 0,1), se obtuvo una conversión de ciclohexanona del 22% y una selectividad de épsilon-caprolactona con respecto a la ciclohexanona de 37%.

Cuando se utiliza el material de Sn-MWW novedoso el cuyo patrón de difracción de rayos X no exhibe un pico a un ángulo de difracción de 2 theta de (6,6 ± 0,1) y que, por lo tanto, exhibe una mayor distancia entre capas en comparación con el material convencional, se observó un aumento significativo de aproximadamente 90% en la conversión de ciclohexanona (42%), así como también un aumento significativo de aproximadamente 35% en la selectividad (50%).

**Tabla 1**

Actividad catalítica de materiales zeolíticos en la oxidación de Baeyer-Villiger		
Material zeolítico utilizado	Conversión de ciclohexanona	Selectividad de caprolactona en base a ciclohexanona

Sn-MWW novedosa obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2	42%	50%
Sn-MWW convencional obtenida de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1	22%	37%

**Ejemplo 4:** Preparación de una Sn-MWW novedosa

(i) Como en el Ejemplo 1 anterior

(ii) Como en el Ejemplo 1 anterior

5 (iii) Incorporación de Sn

Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 375 g de piperidina bajo agitación. A esta suspensión se agregaron 1,45 g de Sn(OAc)<sub>2</sub> acetato de (Sn(II)) y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se agregaron 172,4 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 (ii) a la mezcla y se agitó durante 20 min (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. Luego se llenó un autoclave con la suspensión obtenida. La mezcla se trató durante 48 h a una temperatura de 170°C bajo agitación (100 r.p.m.).

10

Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión mediante filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.

15

El material zeolítico secado tenía un contenido de Si de 40% en peso y un contenido de Sn de 0,42% en peso.

(iv) Tratamiento ácido

Se proporcionaron 173,4 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 (iii) en un matraz de fondo redondo y se agregaron 5,202 g de una solución acuosa al 30% en peso de HNO<sub>3</sub>, que tenía un pH en el intervalo desde 0 hasta 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100°C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.) bajo reflujo. La suspensión se filtró y luego la torta de filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 h y se calcinó mediante calentamiento a 550°C (2°C por minuto) y posterior calentamiento a 550°C durante 10 h.

20

El material zeolítico secado y calcinado tuvo un contenido de Si de 47% en peso y un contenido de Sn de 0,46% en peso y un parámetro c según se determina a través de XRD de 26,91 Ångstrom. Adicionalmente, el material zeolítico tenía un área de superficie de BET, determinado de acuerdo con DIN 66131 de 520 m<sup>2</sup>/g, y una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 713 m<sup>2</sup>/g. Adicionalmente, el material zeolítico obtenido tenía un patrón de difracción de rayos X que comprendía picos en ángulos de difracción de 2 theta de (6,6 ± 0,1)°, (7,1 ± 0,1)°, (7,9 ± 0,1)°, (9,6 ± 0,1)°, (12,8 ± 0,1)°, (14,4 ± 0,1)°, (14,7 ± 0,1)°, (15,8 ± 0,1)°, (19,3 ± 0,1)°, (20,1 ± 0,1)°, (21,7 ± 0,1)°, (21,9 ± 0,1)°, (22,6 ± 0,1)°, (22,9 ± 0,1)°, (23,6 ± 0,1)°, (25,1 ± 0,1)°, (26,1 ± 0,1)°, (26,9 ± 0,1)°, (28,6 ± 0,1)°, y (29,1 ± 0,1)°.

25

30

Resultados del Ejemplo 4

Como los Ejemplos 1 y 2, también el Ejemplo 4 muestra que el procedimiento de la invención, una combinación de una desboronación con la incorporación de Sn, en la que la relación molar de Sn con respecto a Si se eligió de tal manera que la Sn-MWW obtenida finalmente tenía un contenido de estaño inferior al 2% en peso, y el posterior tratamiento con una solución ácida, lleva a un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn- MWW) con una alta distancia entre capas que se da por el parámetro de red c de la estructura de marco, dicho parámetro c tiene un valor de 26,91 Ångstrom.

35

Prueba del material del Ejemplo 4 en la oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona en 1,2-dicloroetano como solvente

40

Un recipiente matraz de vidrio de 100 ml se cargó con 1,5 g de ciclohexanona, 1,2 g de material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2, que tiene un contenido de Sn de 0,46% en peso y 45 g de dicloroetano. La mezcla se calentó bajo reflujo (95°C). Se agregó una solución acuosa de 0,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70% en peso) y la reacción se agitó durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró y se analizó mediante análisis cuantitativo GC utilizando éter de di-n-butilo como estándar interno. Se obtuvo épsilon-caprolactona, en la que se logró una selectividad de épsilon-caprolactona en base a ciclohexanona de 54%.

45

**Ejemplo 5:** Preparación de una Sn-MWW novedosa, y preparación de un moldeado



- Se proporcionaron 776,25 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 375 g de piperidina bajo agitación. A esta suspensión se agregaron 2,5 g de butóxido de Sn(IV) disuelto previamente en 25 g de piperidina y la suspensión se agitó durante otros 10 minutos. Se agregaron 172,4 g de material zeolítico desboronado obtenido de acuerdo con la etapa (ii) anterior a la mezcla y se agitó durante 60 min (200 r.p.m.) a temperatura ambiente. Luego se llenó un autoclave con la suspensión obtenida. La mezcla se trató durante 120 h a una temperatura de 170°C bajo agitación (100 r.p.m). Después, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y el material zeolítico resultante se separó de la suspensión mediante filtración a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad de menos de 200 microSiemens/cm. Después de filtración, la torta de filtro se secó a una temperatura de 120°C durante 16 h.
- 5
- 10 El material zeolítico secado tenía un contenido de Si de 40% en peso y un contenido de Sn de 0,42% en peso.
- (iv) Tratamiento ácido
- Se proporcionaron 174 g de un material zeolítico que contenía estaño obtenido a partir de la etapa (iii) anterior en un matraz de fondo redondo y se agregaron 5.220 kg de una solución acuosa al 30% en peso de HNO<sub>3</sub>, que tenía un pH en el intervalo desde 0 hasta 1. La mezcla se agitó a una temperatura de 100°C durante un periodo de 20 h (200 r.p.m.). La suspensión se filtró y luego la torta de filtro se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 7. El material zeolítico obtenido se secó a 120°C durante 16 h y se calcinó mediante calentamiento a 550°C (2 K/min) y posterior calentamiento a 550°C durante 10 h.
- 15
- El material zeolítico secado y calcinado tuvo un contenido de Si de 49% en peso y un contenido de Sn del 0,46% en peso y un parámetro de c según se determina a través de XRD de 27,1 Ångstrom. Adicionalmente, el material zeolítico tenía un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131, de 521 m<sup>2</sup>/g, una superficie de Langmuir, determinada de acuerdo con DIN 66131 de 695 m<sup>2</sup>/g.
- 20
- (v) Preparación de un moldeado
- Se amasaron 140 g del material zeolítico calcinado zeolítico obtenido de la etapa (iv) y 8,4 g de Walocel durante 5 minutos en un molino de borde. Durante el amasado, se agregaron continuamente 82,6 g de Ludox® AS-40. Después de 10 min, se inicio la adición de 150 ml de agua desionizada. Después de otros 30 min, la masa de amasado se ajustó mediante adición de 30 ml de agua desionizada. Después de un tiempo de amasado total de 50 min, la masa era extrudable, y la masa se extruyó a una presión desde 100 hasta 150 bar durante 1 min. Las hebras obtenidas se secaron a 120°C durante 8 h en un horno y se calcinaron a 500°C durante 5 h. Se obtuvieron 137,2 g de hebras blancas, que tenían un diámetro de 1,7 mm.
- 25
- 30 El material secado y calcinado en la forma de dichas hebras tenía un contenido de Si de 46% en peso, un contenido de Sn de 0,41% en peso y TOC de 0,01% en peso. Adicionalmente, las hebras tenían un área de superficie de BET, determinada de acuerdo con DIN 66131, de 412 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poro determinado por porosimetría de Hg de 0,91 ml/g.
- 35 Prueba del material formado del Ejemplo 5 en la oxidación de Baeyer-Villiger de ciclohexanona a épsilon-caprolactona en acetonitrilo como solvente
- Un reactor tubular (longitud: 1,4 m, diámetro interno: 7 mm) equipado con una camisa para termostatación se cargó con 15 g del catalizador obtenido de la etapa (v) anterior en forma de hebras con un diámetro de 1,7 mm. El volumen del reactor restante se llenó con material inerte (esferas de esteatita, 2 mm de diámetro, a una altura de aproximadamente 5 cm en el extremo inferior del reactor y el resto en el extremo superior del reactor). El reactor se termostató al hacer fluir un medio de transferencia de calor, una mezcla de agua y etilenglicol, a través de la camisa. El medio de transferencia de calor se cargó en el extremo inferior de la camisa de tal manera que volaba en modo concurrente con los contenidos del reactor. La temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa se define como la temperatura de reacción. La velocidad de flujo del medio de transferencia de calor se ajustó de tal manera que la diferencia entre la temperatura de entrada y salida fuera a lo sumo 1 K. La presión en el reactor se controló mediante una válvula de control de presión adecuada y se mantuvo constante a 20 bar (abs).
- 40
- 45 La corriente de carga del reactor se dosificó al utilizar una bomba dosificadora. La corriente consistía de una mezcla de acetonitrilo (93,6% en peso), ciclohexanona (2,5% en peso), una solución de peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración de 40% en peso (3,9% en peso) (velocidad de flujo: 40 g/h). En las condiciones utilizadas la carga fue líquida y solo una fase líquida estaba presente.
- 50 El experimento se llevó a cabo de una manera continua. Al comienzo de la ejecución (se define t = 0 en el momento que se inició la bomba de dosificación) la temperatura de reacción se fijó a 90°C. Después de un cierto periodo de tiempo (usualmente dentro de 4 horas en la corriente) se alcanzó un estado estacionario. El efluente del reactor después de la válvula de control de presión se recolectó, se pesó y se analizó mediante GC utilizando di-n-butiléter como estándar interno.
- 55 Se obtuvo épsilon-caprolactona, en la que se logró una selectividad para épsilon-caprolactona en base a ciclohexanona de 40%.

**Breve descripción de las figuras**

5 Figura 1. Muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico de la invención obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, que tiene un contenido de estaño de 0,78% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW y un parámetro c de 27,069 Angstrom. En el eje X, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)). Las etiquetas de marca de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70.

10 Figura 2. Muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico de la invención obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2, que tiene un contenido de estaño de 0,75% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW y un parámetro c de 26,92 Angstrom. En el eje X, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)). Las etiquetas de marca de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70.

15 Figura 3. Muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1, que tiene un contenido de estaño de 2,1% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW y un parámetro c de 26,64 Angstrom. En el eje X, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)). Las etiquetas de marca de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70.

20 Figura 4. Muestra el patrón de difracción de rayos X (radiación K alfa de cobre) del material zeolítico de la invención obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4, que tiene un contenido de estaño de 0,47% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW y un parámetro c de 26,92 Angstrom. En el eje X, se muestran los valores de grado (2 Theta), en el eje y, la intensidad (Lin (Recuentos)). Las etiquetas de marca de graduación en el eje x son, de izquierda a derecha, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70.

**Literatura Citada**

- Documento US 5,968,473
- Documento US 6,306,364
- 25 - Documento US 7,326.401 B2
- Documento WO03/074422 A I
- Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013), páginas 210-218
- Nature 412 (2001), páginas 423-425
- Journal of Catalysis 234 (2005), páginas 96-100

30

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW) que comprende:
- 5 (i) proporcionar un material zeolítico que contiene boro que tiene una estructura de marco de MWW que comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (B-MWW);
- (ii) desboronar la B-MWW por medio del tratamiento de la B-MWW proporcionada en la etapa (i) con un sistema de solvente líquido que tiene un pH en el intervalo de 5,5 a 8;
- (iii) incorporar Sn en la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii) por medio de un procedimiento que comprende
- 10 (iii.1) preparar una mezcla de síntesis acuosa que contiene la B-MWW desboronada obtenida a partir de la etapa (ii), un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metilpirrolidinio) butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, y una fuente de estaño, en el que en la mezcla de síntesis, la relación molar de Sn, calculado como  $\text{SnO}_2$ , con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenido en la B-MWW desboronada, a lo sumo es de 0,015:1;
- 15 (iii.2) sintetizar hidrotérmicamente un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW de la mezcla de síntesis obtenida a partir de la etapa (iii.1) para obtener de ese modo un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW en su licor madre;
- 20 (iii.3) separar el material zeolítico que contiene estaño con una estructura de marco de tipo MWW obtenida de (iii.2) de su licor madre;
- (iv) tratar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida de la etapa (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 para obtener de este modo la Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y, opcionalmente, la separación de la Sn-MWW de la solución acuosa.
- 25 (iv) tratar el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW obtenida de la etapa (iii) con una solución acuosa que tiene un pH de a lo sumo 5 para obtener de este modo la Sn-MWW que tiene un contenido de Sn de a lo sumo 2% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW, y, opcionalmente, la separación de la Sn-MWW de la solución acuosa.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (i), la B-MWW se proporciona por medio de un procedimiento que comprende:
- (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metil-pirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexil-trimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, para obtener el precursor de B-MWW en su licor madre;
- 30 (a) sintetizar hidrotérmicamente un precursor de B-MWW de una mezcla de síntesis acuosa que contiene una fuente de silicio, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco, una fuente de boro, preferiblemente ácido bórico, y un compuesto de plantilla de MWW, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en piperidina, hexametileno imina, ion de N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamonio, 1,4-bis(N-metil-pirrolidinio)butano, hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de heptiltrimetilamonio, hidróxido de hexil-trimetilamonio, y una mezcla de dos o más de los mismos, para obtener el precursor de B-MWW en su licor madre;
- 35 (b) separar el precursor de B-MWW de su licor madre, que preferiblemente comprende el secado del precursor de B-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 140°C,
- en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (a),
- la relación molar de B, calculado como  $\text{B}_2\text{O}_3$  y contenida en la fuente de boro, con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1, más preferiblemente de 0,45:1 a 0,55:1, más preferiblemente de 0,47:1 a 0,52:1;
- 40 la relación molar del compuesto de plantilla de MWW, con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 0,8:1 a 1,7:1, más preferiblemente de 1,0:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,3:1; y
- la relación molar de  $\text{H}_2\text{O}$  con respecto a Si, calculado como  $\text{SiO}_2$  y contenida en la fuente de Si, preferiblemente está en el intervalo de 12:1 a 20:1, más preferiblemente de 13:1 a 18:1, más preferiblemente de 14:1 a 16:1;
- 45 en el que la etapa (b) preferiblemente comprende la calcinación del precursor de B-MWW separado y preferiblemente secado, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 600 a 700°C.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que en la etapa (i), al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente de al menos 99% en peso de la estructura de marco de la B-MWW consiste en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  y la relación molar de  $\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$  de la B-MWW es al menos 0,03:1,
- 50

preferiblemente en el intervalo de 0,03:1 a 0,09:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,08:1, más preferiblemente de 0,03:1 a 0,07:1.

4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (ii), el sistema de solvente líquido se selecciona del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2,3-triol, y mezclas de dos o más de los mismos, con preferencia agua, en el que preferiblemente, el sistema de solvente líquido no contiene un ácido inorgánico u orgánico, o una sal del mismo,

en el que en la etapa (ii), la relación de peso del sistema de solvente líquido con relación a B-MWW preferiblemente está en el intervalo de 40:1 a 5:1, más preferiblemente de 30:1 a 10:1, más preferiblemente de 20:1 a 10:1, el tratamiento preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 125°C, más preferiblemente de 90 a 115°C, más preferiblemente de 95 a 105°C y durante un periodo en el intervalo de 6 a 20 hs, más preferiblemente de 7 a 17 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs, en el que en la etapa (ii) el tratamiento preferiblemente se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena o en un sistema abierto bajo reflujo.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (ii) comprende el secado de la B-MWW desboronada, el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, más preferiblemente de 110 a 140°C, en el que la etapa (ii) preferiblemente comprende la calcinación de la B-MWW desboronada separada y preferiblemente secada, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, mas preferiblemente de 600 a 700°C.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fuente de estaño se selecciona del grupo que consiste en SnCl<sub>4</sub>, Sn(IV)-acetato, Sn(IV)-tert-butóxido, SnBr<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnF<sub>4</sub>, dicloruro de Sn(IV)-bisacetilacetato; dibromuro de Sn(IV)-bisacetilacetato, Sn(II)-acetato, Sn(II)-acetilacetato, Sn(II)-citrate, SnCl<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub>, SnSO<sub>4</sub>, y una mezcla de dos o más de los mismos, la fuente de estaño preferiblemente es Sn(IV)-tert-butóxido.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la mezcla de síntesis en la etapa (iii.1), la relación molar de Sn, calculado como SnO<sub>2</sub>, con respecto a Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 0,001:1 a 0,015:1, preferiblemente de 0,001:1 a 0,010:1, más preferiblemente de 0,001:1 a 0,0075:1, mas preferiblemente de 0,001:1 a 0,005:1,

la relación molar del compuesto de plantilla de MWW con respecto a Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1, preferiblemente de 1,2:1 a 1,8:1, más preferiblemente de 1,4:1 a 1,6:1, y

la relación molar de H<sub>2</sub>O con respecto a Si, calculado como SiO<sub>2</sub> y contenida en la B-MWW desboronada, está en el intervalo de 10:1 a 20:1, preferiblemente de 12:1 a 18:1, mas preferiblemente de 14:1 a 16:1.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la síntesis hidrotérmica de acuerdo con la etapa (iii.2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80 a 250°C, preferiblemente de 120 a 200°C, más preferiblemente de 160 a 180°C durante un periodo en el intervalo de 20 a 200 hs, mas preferiblemente de 60 a 160 hs, más preferiblemente de 110 a 125 hs.

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (iii.3) comprende el secado del material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, mas preferiblemente de 110 a 140°C,

en el que en la etapa (iii.3) y antes de la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño separado y preferiblemente secado que tiene una estructura de marco de tipo MWW preferiblemente no se somete a calcinación.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa (iv), la solución acuosa comprende un ácido orgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y/o un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y una mezcla de dos o más de los mismos, el ácido inorgánico más preferiblemente es ácido nítrico, y en el que la solución acuosa tiene un pH en el intervalo de 0 a 5, con preferencia de 0 a 3, más preferiblemente de 0 a 2,

en el que en la etapa (iv), el material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW preferiblemente se trata con la solución acuosa a una temperatura en el intervalo de 50 a 175°C, más preferiblemente de 70 a 125°C, más preferiblemente de 95 a 105°C durante un periodo en el intervalo de 1 a 40 hs, más preferiblemente de 12 a 24 hs, más preferiblemente de 18 a 22 hs,

en el que en la etapa (iv), la relación de peso de la solución acuosa con respecto al material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW preferiblemente está en el intervalo de 10:1 a 50:1, más preferiblemente de 20:1 a 40:1, más preferiblemente de 25:1 a 35:1,

en el que en la etapa (iv), el tratamiento preferiblemente se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión autógena o en un sistema abierto bajo reflujo,

en el que la etapa (iv) preferiblemente comprende el secado de la Sn-MWW, en el que el secado preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, mas preferiblemente de 110 a 130°C, y en el que la etapa (iv) preferiblemente comprende la calcinación de la Sn-MWW preferiblemente separada y seca, en el que la calcinación preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 400 a 800°C, más preferiblemente de 450 a 700°C, mas preferiblemente de 500 a 600°C durante un periodo en el intervalo de 1 a 20 hs, más preferiblemente de 8 a 12 hs.

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adicionalmente:

10 (v) preparar una mezcla moldeable que comprende la Sn-MWW obtenida a partir de la etapa (iv), la mezcla moldeable opcionalmente comprende un aglutinante o un precursor de aglutinante;

(vi) someter la mezcla obtenida a partir de la etapa (v) para dar forma, preferiblemente por extrusión, para obtener una pieza moldeada que contiene la Sn-MWW;

(vii) opcionalmente secar y/o calcinar el moldeado obtenido en la etapa (v).

15 12. Un material zeolítico que contiene estaño que tiene una estructura de marco de tipo MWW (Sn-MWW), que tiene un contenido de estaño de a lo sumo 2% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,9% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,2% en peso, mas preferiblemente de 0,4 a 1,0% en peso, calculado como elemento y en base al peso de la Sn-MWW,

20 y que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , con preferencia un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ , un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ , y un pico en un ángulo de difracción 2 theta de  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ , preferiblemente picos en un ángulo de difracción 2 theta de  $(6,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(7,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(9,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(12,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,4 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(14,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(15,8 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(19,3 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(20,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,7 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(21,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(22,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(23,6 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(25,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,1 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(26,9 \pm 0,1)^\circ$ ,  $(28,6 \pm 0,1)^\circ$ , y  $(29,1 \pm 0,1)^\circ$ ,

25 en el que el parámetro c, de acuerdo con lo determinado por medio de XRD, es preferiblemente de  $(27,1 \pm 0,2)$  Angstrom.

30 13. El material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la estructura de marco de tipo MWW de la Sn-MWW comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y la relación molar de  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  a lo sumo es 0,01:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,01:1, mas preferiblemente de 0,001:1 a 0,003:1, en el que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso, mas preferiblemente al menos 99% en peso de la estructura de marco de tipo MWW de la Sn-MWW consiste en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y, opcionalmente, Sn.

14. El material zeolítico de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, obtenible u obtenido por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, o un material zeolítico obtenible u obtenido por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

35 15. Uso de un material zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 como un catalizador, preferiblemente como un catalizador en reacciones de oxidación, mas preferiblemente como un catalizador para la oxidación de tipo Baeyer Villiger.



Figura 1

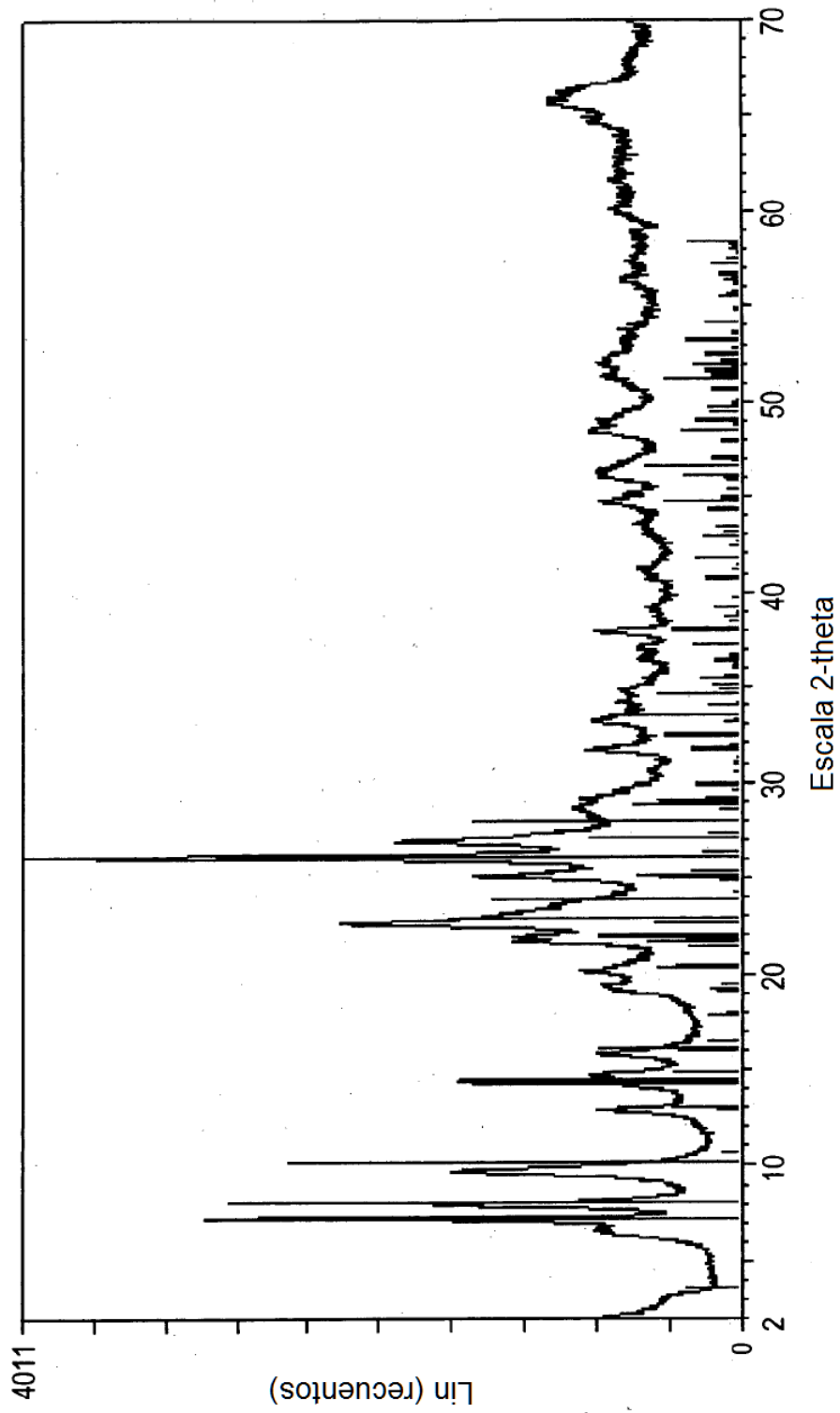


Figura 2

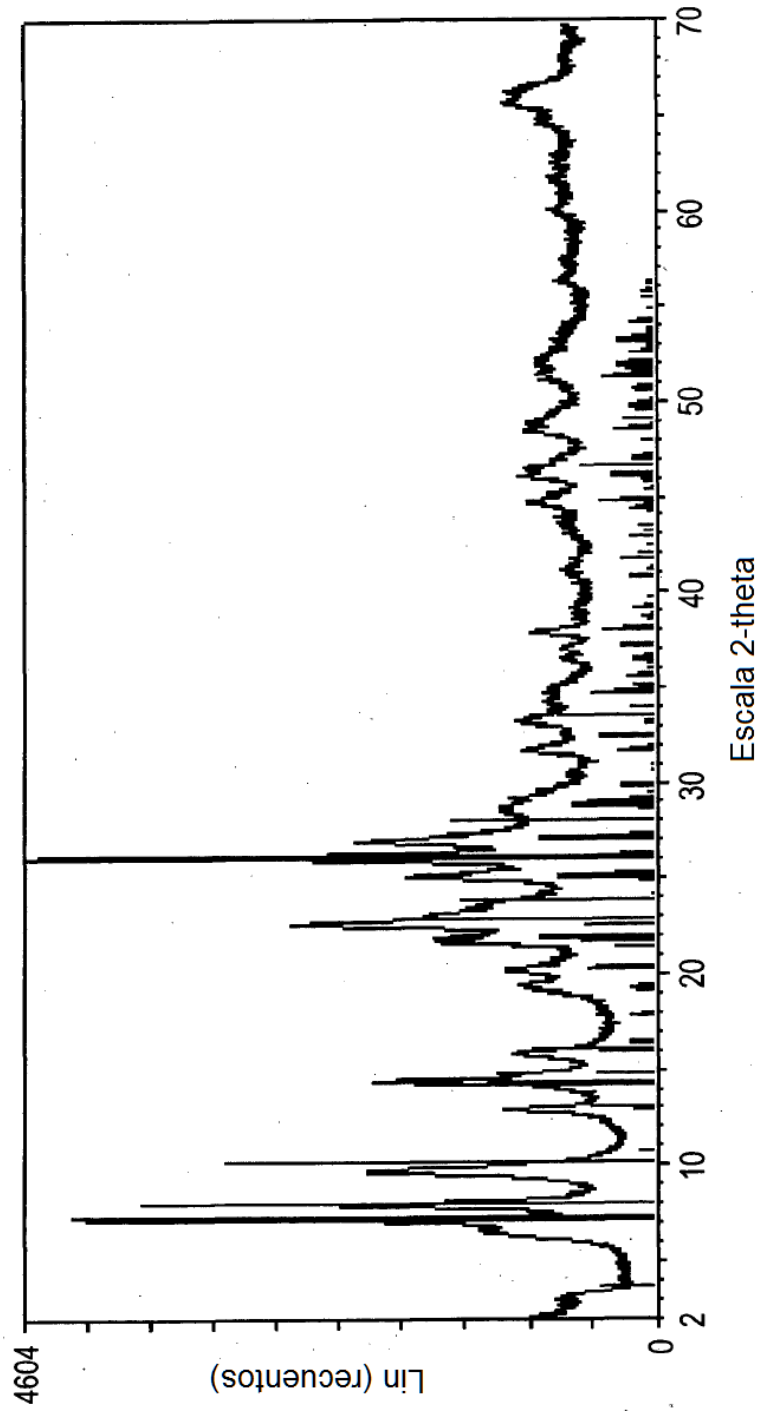


Figura 3

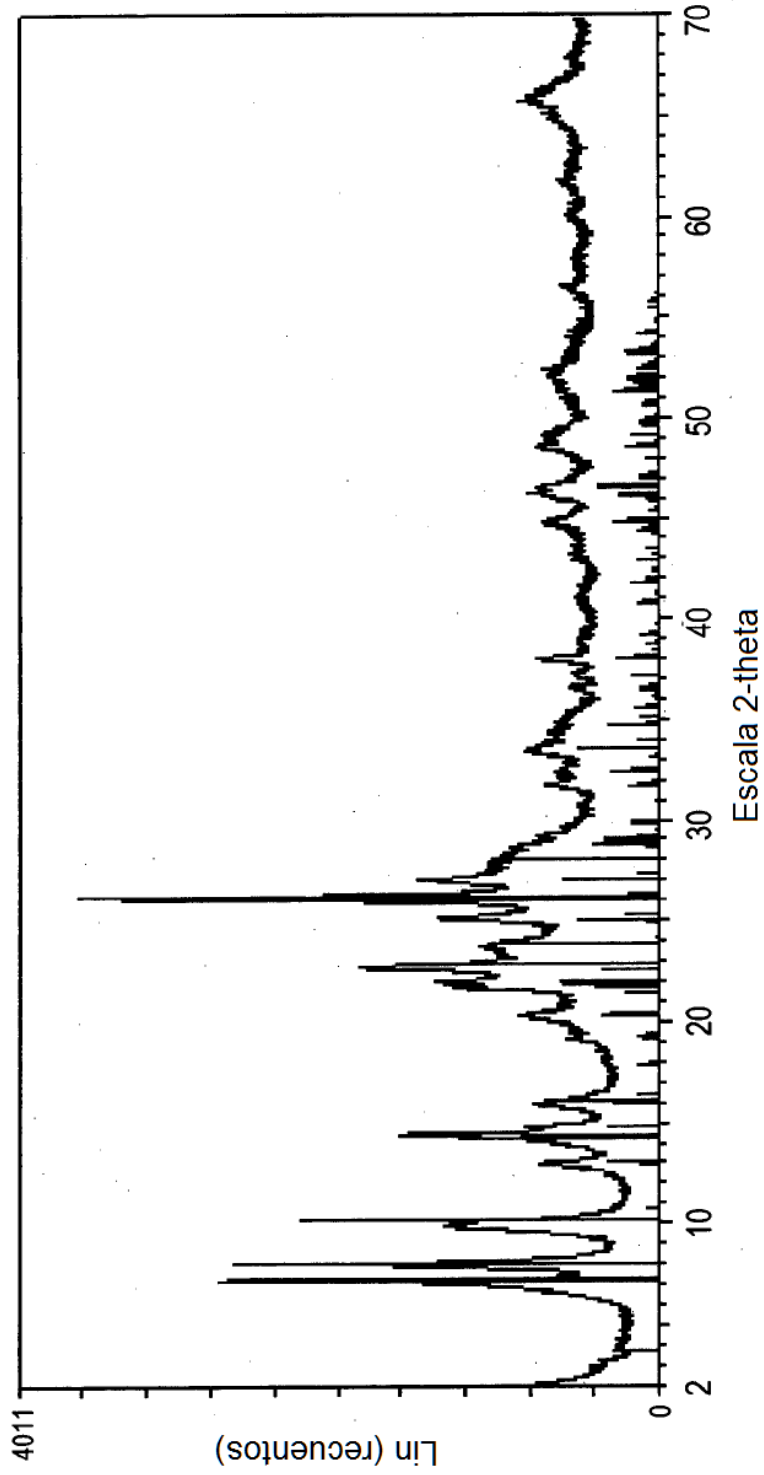


Figura 4

